ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

117. BAND

NEUNTES UND ZEHNTES HEFT

MIT 19 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Band 117

Inhaltsverzeichnis.

Heft 9 u. 10

Originalabhandlungen.

Seite

Martin, H., Oettinger, W. und Kuhn, W., Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von freiem Chlor in Phosgen (mit 5 Abbildungen) 305

Krüger, D., Zur Charakterisierung von Acetylsalicylsäure-Präparaten. Die jodometrische Bestimmung der Salicylsäure (mit 1 Abbildung) 318

Ripan-Tilici, Raluca, Argentometrische Titration von seleniger Säure . 326

Krustinsons, J., Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. I. $CaC_2O_4.H_2O$ (mit 1 Abbildung) 330

Orlik, W., Über die jodometrische Bestimmung von Kupfer in salpetersaurer Lösung. Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von S. Kühnel Hagen 332

Krüger, A., Über eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung der an Alkali gebundenen Schwefelsäure (Vorläufige Mitteilung) . 333

Mayr, C. und Prodinger, W., α-Nitro-β-naphthol als Fällungsmittel für Kobalt und Palladium 334

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Edelmetalle (A. Bloom und W. M. McNabb. A. Wogrinz. G. A. D. Haslewood. I. I. Strishewski. R. E. D. Clark. E. V. Zappi und Alice Manini. G. V. Douglas und N. B. Gillis. K. Posharitzki. W. Schtschekin. J. A. Marenkow, I. I. Blinder und S. M. Freidman. N. D. Costeanu. K. Bihlmaier. W. Mankin. E. C. Forbes und F. E. Beamish. S. O. Thompson, F. E. Beamish und M. Scott. A. A. Grünberg und B. V. Pticyn) 335

Nickel (N. S. Krupenio. W. J. Boyer) 338

Quecksilber (L. Spitzer. A. Martini) 339

Arsen (S. Torrance. J. H. Křepelka und J. Fanta. W. F. Gussew) 340

Jodometrische Bestimmung von Alkali (G. Stanley Smith) . . 342

Schnellbestimmung der Kieselsäure in Tonerde (K. A. Wassiljew und B. A. Faktorowitsch) 342

Fluor (C. F. Miller. I. P. Alimarin. D. Dahle und H. J. Wichmann. R. J. Rowley und H. V. Churchill) 343

Phosphor und Phosphate (A. A. Korinfski. N. Birnbaum und G. H. Walden. H. V. Tartar, Isabel Colman und Luella Kretchmar. I. P. Sawjalow. A. Milowidowa und S. Glasunowa. P. Goodloe) 344

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Elementaranalyse (A. Simon. P. Dickens. W. W. Russell und M. E. Marks. N. F. Russanewitsch. W. H. Hamill und J. A. Alicino. H. Berger. A. Wanscheidt und M. Schupinskaja. J. A. Sanchez. D. F. Hayman. J. Lindner. W. R. Kirner. R. T. Milner und Mildred S. Sherman. O. R. Trautz. W. S. Ide. Alice Lacourt) [mit 5 Abbildungen] 347

Quecksilber (N. Strafford und P. F. Wyatt. G. Vortmann. R. B. Sandin und E. T. Margolis) 355

Fortsetzung III. Umschlagseite

Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von freiem Chlor in Phosgen.

Von

Hans Martin, W. Oettinger und W. Kuhn.

[Eingegangen am 16. Juni 1939.]

1. Zur Problemstellung.

Das nachstehend behandelte Problem, die genaue Bestimmung kleiner Mengen von freiem Chlor in Phosgen, hat sich im Zusammenhang mit einer photochemischen Untersuchung ergeben, und zwar im Anschluß an eine von W. Kuhn und H. Martin[1]) durchgeführte photochemische Trennung von Isotopen.

Um das photochemische Problem und das sich daraus ergebende analytische Problem verständlich zu machen, sei zunächst folgendes in Erinnerung gebracht:

Eine teilweise photochemische Trennung von Isotopen wurde in der erwähnten Arbeit dadurch bewirkt, daß Phosgendampf bei einem Druck von etwa 1000 *mm* Hg unter Zusatz von Joddampf von 0,1 *mm* Druck mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 2816,179 Å (filtriertes Licht eines Al-Funkens) bestrahlt wurde. Die Möglichkeit einer Isotopentrennung beruht hierbei darauf, daß die Wellenlänge der genannten Al-Linie mit einer Absorptionsbande des Moleküls $COCl_{35}Cl_{35}$ zusammenfällt, während die Absorptionsbanden von $COCl_{35}Cl_{37}$ und $COCl_{37}Cl_{37}$ von denen des erstgenannten Moleküls etwas getrennt liegen (Isotopeneffekt in Bandenspektren). Es wird infolgedessen die Molekülkombination $COCl_{35}Cl_{35}$ bei der Bestrahlung bevorzugt zersetzt.

Um eine quantitative Auswertung des Trennungseffektes zu ermöglichen, war bei diesen Versuchen außerdem das Phosgen als Gasstrom mit passender Geschwindigkeit durch das Bestrahlungsgefäß geleitet worden. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß nur ein sehr geringer Bruchteil des jeweils vorhandenen Phosgens photochemisch zersetzt wurde. Der Partialdruck an freigemachtem Chlor betrug nie mehr als etwa 0,05 bis 0,1 *mm* Hg. Dadurch, daß die Konzentration an freiem Chlor und an freiem Kohlenoxyd im Bestrahlungsgefäß sehr niedrig blieb, wurde erreicht, daß eine auch nur teilweise Rückbildung von Phosgen aus Kohlenoxyd und Chlor vermieden wurde. Einem ähnlichen Zweck diente der bereits genannte Zusatz von Jod, durch das Cl-Atome oder COCl-Radikale, die sich bei der photochemischen Zersetzung zunächst bilden und die Kettenreaktionen und

[1]) Ztschrft. f. physikal. Chem. B **21**, 93 (1933).

sonstige Komplikationen veranlassen könnten, abgefangen und unwirksam gemacht werden.

Bei den Versuchen von W. Kuhn und H. Martin zeigte sich indessen, daß trotz aller dieser Maßnahmen der Unterschied im Atomgewicht des photochemisch freigemachten Chlors gegenüber dem von gewöhnlichem Chlor nur etwa $^1/_5$ bis $^1/_4$ von dem theoretisch zu erwartenden Wert betrug; d. h. die Größe der beobachteten Atomgewichtsverschiebung wies auf unerwartete Besonderheiten beim Elementarvorgang der Phosgenzersetzung hin. Die Auswertung des Trennungseffektes führte also zu einem photochemischen Problem.

Die wahrscheinlichste unter den bei der Phosgenzersetzung in Frage kommenden Besonderheiten steht mit der sogenannten Prädissoziation im Absorptionsspektrum von Phosgen in Zusammenhang. Sie ließ als möglich oder wahrscheinlich voraussehen, daß die Quantenausbeute bei der Bestrahlung mit der genannten Al-Linie nicht gleich 1, sondern nur etwa gleich 0,8 sein würde[1]). Um die Richtigkeit oder Unrichtigkeit einer solchen Voraussage prüfen zu können, sahen wir uns offenbar vor die in der vorliegenden Arbeit behandelte analytische Aufgabe gestellt: Es sind sehr kleine Mengen von Chlor, die mit viel Phosgen und wenig Jod gemischt in einer Verdünnung von etwa 1:10000 vorliegen, mit einer Genauigkeit von 1—2% zu bestimmen.

2. Prinzip der Methode.

Das Prinzip der von uns angewendeten Methode beruht auf der in der erwähnten Arbeit von W. Kuhn und H. Martin gemachten Feststellung, daß Phosgengas mit Quecksilberjodid bei Zimmertemperatur nicht reagiert, während freies Chlorgas sich mit Quecksilberjodid sofort umsetzt nach der Gleichung

$$HgJ_2 + Cl_2 = HgCl_2 + J_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

W. Kuhn und H. Martin haben diese Tatsache im Laufe der photochemischen Isotopentrennung bereits präparativ ausgenutzt: Sie leiteten das Phosgen, das in einem Bestrahlungsgefäß durch Einstrahlung monochromatischen Lichtes teilweise (zu etwa 0,1%) in Kohlenoxyd und Chlor gespalten worden war, über Quecksilberjodid. Das photochemisch freigemachte Chlor wurde dann nach Gleichung (1) als Quecksilberchlorid festgehalten, während das unzersetzt gebliebene Phosgen von neuem in das Bestrahlungsgefäß zurückgeführt werden konnte.

Da die Umsetzung nach Gleichung (1) sehr glatt verlief, so war zu erwarten, daß sie sich auch für die jetzt vorzunehmende quantitative Bestimmung des Chlors eignen werde. Die nachstehend beschriebenen Versuche werden zeigen, daß diese Erwartung berechtigt war: Aus der Gewichtsabnahme, die mit der Überführung von QuecksilberII-jodid in QuecksilberII-chlorid verbunden ist, ließen

[1]) Ein solcher Sachverhalt ist inzwischen experimentell bestätigt worden; eine ausführliche Mitteilung darüber erscheint demnächst in der Ztschrft. f. physikal. Chem.

sich tatsächlich Chlormengen von der Größenordnung von 1 *mg*, die in einem 10000fachen Überschuß von Phosgen und Luft gemischt vorlagen, quantitativ richtig bestimmen.

Wahrscheinlich hätten wir die Chlorbestimmung anstatt aus der Gewichtsabnahme des QuecksilberII-jodids auch durch Bestimmung des nach Gleichung (1) frei werdenden Jods bewerkstelligen können. Da wir aber bei unseren Versuchen dem Phosgen von vornherein freies Jod zugesetzt hatten, wäre dieses Verfahren umständlich gewesen. Wir beschränkten uns daher auf die Feststellung der nach Gleichung (1) eintretenden Gewichtsabnahme.

Da unter allen Umständen die ersten Anteile des chlorhaltigen Gasgemisches bei Berührung mit Quecksilberjodid gemäß Gleichung (1) Jod frei machen und da das Jod mit dem im nachströmenden Gas enthaltenen Chlor zu Chlorjod reagiert, findet der in Gleichung (1) beschriebene Umsatz in Wirklichkeit ganz oder teilweise über Chlorjod als Zwischenprodukt statt. Ein quantitativer Umsatz gemäß Gleichung (1) schließt somit einen quantitativen Umsatz auch des Chlorjods gemäß der Gleichung

$$HgJ_2 + 2\,ClJ = HgCl_2 + 2\,J_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

in sich.

Von praktischer Bedeutung ist diese Bemerkung insofern, als wir einsehen können, daß es für den quantitativen Verlauf gleichgültig ist, ob das Chlor als Chlorjod oder als freies Chlorgas in den Versuch eingesetzt wird.

3. Experimentelle Durchführung.

Um die Brauchbarkeit der Reaktion (1) für die quantitative Chlorbestimmung unter den angegebenen Bedingungen zu prüfen, waren folgende Einzeloperationen notwendig:

a) Bereitstellung einer mit einer Mindestgenauigkeit von 1% bekannten Menge von etwa 1 *mg* freien Chlors.

b) Verlustfreie Verdünnung dieser Chlormenge mit dem etwa 10000fachen Volumen von Phosgen und Luft und Überleitung des chlorhaltigen Gasgemisches über QuecksilberII-jodid; Entfernung des freiwerdenden Jods im Gasstrom und Bestimmung der beim QuecksilberII-jodid sich einstellenden Gewichtsabnahme.

Diese Operationen sollen im folgenden einzeln beschrieben werden:

a) Abmessung des Chlors.

Die Bereitstellung einer genau bekannten, in der Größe von etwa 1 *mg* liegenden Menge freien Chlors erfolgte in nachstehender Weise: Zur Aufnahme des gasförmigen Chlors wurde eine Glasampulle A von etwa 0,3 *ccm* Inhalt vorgesehen (Abb. 29); die Ampulle wurde, damit sie nachher durch Abschmelzen geschlossen werden konnte, mit zwei capillaren Zuführungen k_1 und k_2 versehen. Der innere Durchmesser dieser Capillaren betrug 0,1 bzw. 0,2 *mm*; er war mit Hilfe eines Mikroskops ausgemessen. Man überlegt sich leicht, daß bei einem Capillaren-

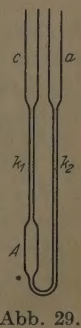

Abb. 29.

durchmesser von 0,1 *mm* = 0,01 *cm* die Chlormenge, die in einem 3 *cm* langen Rohrteil enthalten ist, nur 0,0007 *mg* beträgt, und dies würde bei einer Gesamteinwage von 1 *mg* nicht einmal $1^0/_{00}$ ausmachen. Diese Feststellung ist wichtig, weil man daraus ersieht, daß dadurch, daß wir die Capillaren (nach Füllung der Ampulle mit gasförmigem Chlor) abschmelzen werden, keine nennenswerten Fehler entstehen können.

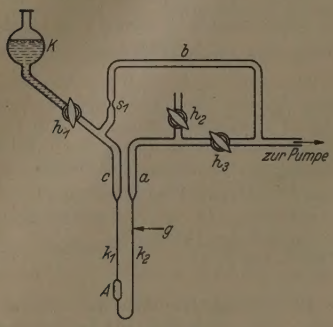

Abb. 30.

Vor der Füllung mit Chlor wurde die Ampulle A mit Quecksilber ausgewogen. Zu diesem Zweck wurden die erweiterten Verlängerungen c und a der Capillaren k_1 und k_2 (Abb. 29, S. 307) in der aus Abb. 30 ersichtlichen Weise an eine evakuierbare Apparatur angeschmolzen. In Abb. 30 ist h_1 ein Quecksilberhahn, während h_2 und h_3 zwei gewöhnliche gefettete Hähne sind. Der Hahn h_1 schließt zunächst die Capillare k_1 mit Erweiterung c gegen ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß K ab.

Wenn man die Hähne h_1 und h_2 schließt und den Hahn h_3 öffnet, läßt sich die Ampulle evakuieren, und es steht hierbei den abgehenden Gasen sowohl der Weg über a und h_3 als auch der Weg über c und die Verbindung b zur Verfügung. Das Vorhandensein eines Umwegs über b (und die Verengung s_1) ist wichtig, damit nicht ein größeres Gasvolumen (das Volumen zwischen c und h_1) durch die dünnen Capillaren k_1 und k_2 abgesaugt werden muß.

Sobald in A ein genügendes Vakuum hergestellt ist, wird die Verbindung b durch Abschmelzen an der Stelle s_1 gesperrt und es wird sodann der Hahn h_1 geöffnet. Das Quecksilber fließt jetzt aus dem Gefäß K durch das Rohr c und die Capillare k_1 in die Ampulle A. Es steigt sodann allmählich in der Capillare k_2 hoch. Wenn es dort die Erweiterung a erreicht hat, läßt man durch Schließen von h_3 und Öffnen des Hahnes h_2 Luft einströmen. Hierauf wird die Capillare k_2 an der Stelle g abgeschmolzen, was ohne Schwierigkeit gelingt, wenn die Capillare hinreichend starkwandig ist. Hierauf wird die an die Capillare k_1 anschließende Erweiterung etwa an der Stelle c angeritzt und abgesprengt. Das Quecksilber, das sich jetzt in dem freien Schenkel c über der Capillare k_1 befindet, wird dann, nachdem man die Ampulle A in einem Wasser- oder Glycerinbad erwärmt hat, abgehebert. In dieser Weise kann erreicht werden, daß das Quecksilber in k_1 nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur etwa in gleicher Höhe steht wie in der Capillare k_2

(Stelle g). Das freie Ende bei c wird rundgeschmolzen, die Ampulle äußerlich gereinigt und zum vollständigen Trocknen in einen Schwefelsäure-Exsiccator gestellt.

Die Ampulle, die jetzt die in Abb. 31 gezeichnete Form hat, wird sodann genau gewogen. Hierauf wird die Spitze der Capillare k_2 bei g abgebrochen und das Quecksilber kann dann, indem man bei c mit der Wasserstrahlpumpe saugt, entfernt werden. Die letzten Reste von Quecksilber werden aus der Ampulle und den Capillaren durch mehrmaliges Durchsaugen von Salpetersäure und reinem Wasser herausgelöst. Nach abermaligem Trocknen wird die leere Ampulle zusammen mit der abgebrochenen Spitze g gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Dichte des Quecksilbers das Volumen der Ampulle, einschließlich dem Volumen der Capillaren von g bis g′.

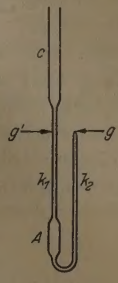

Abb. 31.

Die so bereitgestellte Ampulle mußte nun mit reinem Chlorgas gefüllt werden. Die hierfür benutzte Vorrichtung ist in Abb. 32 dargestellt.

Das Chlor wurde in einem Schliffkolben hergestellt, und zwar aus Kaliumpermanganat und konz. Salzsäure (in der Abbildung nicht gezeichnet). Es mußte zu seiner völligen Reinigung je eine Waschflasche mit destilliertem Wasser, Kaliumpermanganatlösung und ausgekochter, konzentrierter Schwefelsäure passieren. Zum völligen Trocknen wurde es noch durch ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr geleitet und schließlich im Kondensationsgefäß G_1 (Abb. 32) mit Hilfe von flüssiger Luft kondensiert.

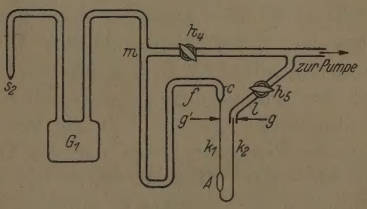

Abb. 32.

Nachdem in solcher Weise eine genügend große Chlormenge bereitgestellt war, wurde die Verbindung mit der Chlordarstellungsapparatur bei s_2 abgeschmolzen, und die Erweiterung c der Ampulle A (Abb. 31) wurde bei f (Abb. 32) angeschmolzen. Um die Ampulle A mit reinem Chlor zu füllen, war es jetzt wichtig, zuerst die Luft vollständig aus dem jetzt blinden Ansatz s_2 und aus G_1 zu entfernen. Um das zu erreichen, wurde die Apparatur über den Hahn h_4, der mit Schwefelsäure gedichtet war, mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Gleichzeitig wurde zu wiederholtem Male durch Kühlen flüssiges Chlor an der Stelle s_2 kondensiert und wieder verdampft. Nachdem in solcher Weise in s_2 und G_1 alle Luft durch Chlorgas ersetzt war, wurde h_4 geschlossen und das Chlor aus G_1 wurde mit einem Überdruck von etwa einer Atmosphäre von m

über f, k_1, A und k_2 ausströmen gelassen. Das aus der Capillare k_2 bei g austretende Chlor wurde durch das Rohr l (über den Hahn h_5) abgesaugt.

Das im Bereich von m über f bis g liegende Volumen, das wir mit v bezeichnen wollen, kann annähernd abgeschätzt werden, und da ferner die Länge und Weite der Capillaren k_1 und k_2 sowie der Überdruck, unter dem das Chlor durch die Capillaren getrieben wird, bekannt sind, kann man auch die Zeit angeben, die ungefähr notwendig ist, um das besagte Volumen v durch Chlor zu ersetzen. Nach dem Poiseuilleschen Gesetz strömt nämlich durch eine Capillare von der Länge l und dem Radius r bei Anwendung eines Überdrucks von der Größe Δ P in einer Zeit von t Sekunden folgendes Volumen

$$v = \frac{r^4 \cdot \pi}{8 \eta l} t \cdot \Delta P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

η ist dabei der Koeffizient der inneren Reibung von gasförmigem Chlor. Der Überdruck wurde, wie erwähnt, gleich etwa 1 Atm. gemacht, und zwar dadurch, daß das Chlorgefäß G_1 mit Eis-Kochsalz gekühlt wurde. Bei -20^0C beträgt nämlich der Dampfdruck von flüssigem Chlor etwa 2 Atm. Das Chlor strömte nun so lange durch die Ampulle A, bis das Volumen v mehrmals erneuert war. Es wurde hierauf der Hahn h_4 gegen die Atmosphäre geöffnet und das freie Ende der Capillare k_2 wurde bei g wieder zugeschmolzen. Die Capillare k_1 wurde hierauf ebenfalls an der beim Auswägen mit Quecksilber markierten Stelle g' (Abb. 31 bzw. 32, S. 309) abgeschmolzen. Die Temperatur in der Ampulle betrug dabei ungefähr 15^0 C. Um nun den Druck und die Temperatur des Chlors in der Ampulle genau einzustellen, wurde die (jetzt beiderseits abgeschmolzene) Ampulle A in ein Wasserbad von $t = 22^0$ C gebracht (die gleiche Temperatur, bei der die Ampulle mit Quecksilber ausgewogen worden war). Darauf wurde die aus dem Wasserbad herausragende Spitze g der Capillare k_2 nochmals abgebrochen, um das überschüssige Chlor ausströmen zu lassen, und darauf erneut zugeschmolzen.

Aus der Temperatur ($t = 22^0$ C), dem Volumen v ($= 0{,}4329$ *ccm*) der Ampulle A und dem im Augenblick des Abschmelzens abgelesenen Luftdruck P ($= 758$ *mm* Hg) läßt sich die in der Ampulle enthaltene Chlormenge m genau berechnen. Es ergab sich für unseren Versuch die Chlormenge $m = 1{,}264$ *mg*.

b) Verlustfreie Verdünnung des Chlors mit dem etwa 10000fachen Volumen von Phosgen und Luft und Überleitung des chlorhaltigen Gasgemisches über QuecksilberII-jodid.

Es mußte jetzt dieses „Milligramm" Chlor mit dem etwa 10000fachen Volumen von Phosgen oder Phosgen und Luft verdünnt werden, d. h. es mußte ein Gasgemisch hergestellt werden, in dem der Chlor-Partialdruck ungefähr 0,1 *mm* betrug, und in dieser Verdünnung mußte dann

das Gas mit Quecksilberjodid zur Reaktion gebracht werden. Selbstverständlich war auch bei dieser Operation zu vermeiden, daß das Chlor etwa mit gefetteten Hähnen, Quecksilber usw. in Berührung kam.

Temperaturen, bei denen das Chlor einen genügend kleinen Dampfdruck (etwa 0,1 *mm* oder ähnlich) besitzt, sind nicht leicht konstant zu halten. Aus diesem Grund wurde das Chlor zunächst in Chlorjod übergeführt. Das bedeutet für den weiteren Verlauf der Analyse keine Erschwerung, da bei der Reaktion des Chlors mit dem Quecksilberjodid ohnehin Jod entsteht. Für das Chlorjod seinerseits sind nun die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen gemessen[1]). Auf Grund der Dampfdruckgleichung von Clausius-Clapeyron ergibt sich daraus für 0° C ein Dampfdruck p von $\simeq 6$ *mm* Hg. Dieser Dampfdruck braucht

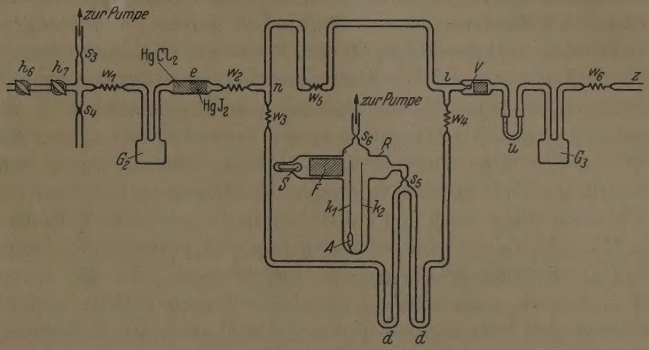

Abb. 33.

nur ungefähr bekannt zu sein, da wir ihn nur dazu benutzen, um eine passende Verdünnung des Chlorjoddampfes mit weiteren Mengen von Phosgen und Luft vorzunehmen.

Die Vorrichtung für die Überführung des Chlors in Chlorjod, die Vorrichtung für die anschließende Verdünnung des Chlorjoddampfes mit Phosgen und Luft und die Vorrichtung für das Abfangen des Chlors durch Quecksilberjodid sind in Abb. 33 wiedergegeben.

Man stelle sich vor, daß das Durchschlagsventil V in dieser Abbildung zunächst geschlossen sei, ebenso der Hahn h_7. Ebenso stelle man sich vor, daß der untere Teil des Gefäßes G_2 mit reinem Phosgen gefüllt sei, daß dieses Gefäß aber zunächst mit flüssiger Luft gekühlt sei. Das Phosgen selbst wird vor Beginn des Versuchs durch s_4 in G_2 eindestilliert, und s_4 wird nach Herstellung des Vakuums abgeschmolzen. Die

[1]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. Jod, 8. Aufl., System-Nr. 8, S. 611 (1933).

gesamte zwischen V und h_7 befindliche Apparatur kann dann über die Abschmelzstellen s_3 und s_6 auf etwa 10^{-5} *mm* Hg evakuiert werden. Sodann stelle man sich weiter vor, daß die U-Rohre d—d gemeinsam durch Eintauchen in flüssige Luft gekühlt seien.

Die Vorrichtung zur Überführung des in der Ampulle A befindlichen Chlors in Chlorjod ist dann durch den in der Mitte der Abb. 33 (S. 311) befindlichen Apparateteil gegeben, im wesentlichen durch das bei s_5 angeschmolzene evakuierte Röhrenkreuz R. Nach beendigter Evakuierung werden die Abschmelzstellen s_3 und s_6 abgeschmolzen.

Im Innern des Röhrenkreuzes R ist nun in der aus Abb. 33 ersichtlichen Weise die das „Milligramm" Chlor enthaltende Ampulle A enthalten, ferner ein dünnwandiges Glaskölbchen S, in dem etwa 5 *mg* Jod enthalten sind, d. h. etwas mehr Jod als theoretisch notwendig ist, um das in A enthaltene Chlor zu Chlorjod zu binden. Außerdem enthält der horizontale Teil des Röhrenkreuzes R einen in Glas eingeschmolzenen Eisenkern F, der von außen mittels eines Magneten bewegt werden kann.

Nach Herstellung von Hochvakuum in dem zwischen V und s_3 liegenden Apparateteil, Abschmelzen der Stellen s_3 und s_6 und Kühlen der U-Rohre d—d mit flüssiger Luft wird nun zunächst durch Bewegen des Eisenkerns F die eine der Capillaren der Chlorampulle A abgebrochen. Das Chlor destilliert rasch und vollständig in die gekühlten U-Rohre d—d (Abb. 33). Hiernach wird auch die das Jod enthaltende Ampulle S (Abb. 33) mit Hilfe des Eisenkerns zertrümmert. Da die Ampulle S außer Jod auch noch etwas Luft eingeschlossen enthält, nimmt die Destillation des Jods aus dem Röhrenkreuz R nach den U-Röhren d—d etwas mehr Zeit in Anspruch. Nach Abschluß dieses Vorganges aber befinden sich das gesamte Chlor aus A und das gesamte Jod aus S in den U-Röhren d—d. Das Röhrenkreuz kann dann durch Abschmelzen an der Stelle s_5 entfernt werden.

Nachdem dies bewerkstelligt ist, wird zunächst unter stetiger weiterer Kühlung von G_2 und von d—d mit flüssiger Luft durch die Hähne h_6 und h_7 Luft eingelassen, bis Atmosphärendruck erreicht ist. Die durch h_6 und h_7 eintretende Luft muß vor dem Eintritt in die Apparatur zu ihrer Reinigung ein Wattefilter (in Abb. 33 nicht gezeichnet), dann eine Waschflasche mit konz. Kaliumpermanganatlösung, eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und ein 1 *m* langes Rohr mit Kaliumhydroxyd durchstreichen.

Nachdem in solcher Weise von h_7 bis V Atmosphärendruck hergestellt ist, wird das Durchschlagsventil V geöffnet. Der Luftstrom kann von diesem Zeitpunkt an von V aus über u, G_3 und w_6 bei z ins Freie austreten. Hierbei ist u ein genau gewogenes, aus Quarzglas bestehendes und mit Quecksilberjodid beschicktes U-Rohr, in das der Gasstrom durch

ungefettete, genau passende Schliffe ein- und austritt. G_3 ist ein Gefäß, das mit flüssiger Luft gekühlt wird und in dem das späterhin dem Luftstrom beigemengte Phosgen zurückgehalten wird.

Um jetzt den die Apparatur von links nach rechts durchsetzenden Luftstrom mit Phosgen und mit Chlorjod zu beladen, wird die flüssige Luft, mit der G_2 zunächst gekühlt ist, entfernt und durch ein Bad von $t = -5^0$ C ersetzt. Der Dampfdruck des Phosgens beträgt bei dieser Temperatur etwa 409 *mm* Hg. Gleichzeitig wird jetzt die flüssige Luft, in die man die U-Rohre d—d eingetaucht hatte, durch ein Bad von 0^0 C ersetzt. Nach dem Gefäß G_2 muß das Phosgen-Luft-Gemisch zunächst ein Rohr e, das mit etwas Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid beschickt ist, durchstreichen. Damit wird einmal erreicht, daß das Gasgemisch mit dem (doch merklich flüchtigen) Quecksilberchlorid gesättigt wird. (Es werden in solcher Weise Gewichtsverluste durch Verdampfung von Quecksilberchlorid aus dem zur Wägung bestimmten, bereits besprochenen Quarz-U-Rohr u vermieden.) Weiter bewirkt das in e enthaltene Quecksilberjodid eine Reinigung des Phosgen-Luft-Gemisches; alle etwa noch vorhandenen Verunreinigungen des Phosgens, die später mit dem in u befindlichen Quecksilberjodid reagieren könnten, erhalten nämlich bereits in e Gelegenheit, mit dem dort befindlichen Quecksilberjodid zu reagieren.

Nach Abb. 33 (S. 311) ist zwischen h_7 und G_2 ein Rohr w_1 und zwischen e und n ein Rohr w_2 (als Zickzackrohr gezeichnet) eingefügt. Diese Rohre w_1 bzw. w_2 sind Capillaren; die Capillare w_1 soll verhindern, daß Phosgen aus G_2 an den Fetthahn h_7 gelangt, und in ähnlicher Weise soll w_2 verhindern, daß Chlorjod aus den U-Rohren d—d an das in e befindliche Quecksilberjodid gelangt.

Als Kriterium dafür, wie lang und dünn die Capillaren w_1 bzw. w_2 sein müssen, damit sie den genannten Zweck erfüllen, sei kurz folgendes erwähnt:

Wenn wir die Diffusionskonstante eines Gases mit D bezeichnen, so ist die mittlere Verschiebung Δx, die ein Molekül infolge Diffusion (Brownsche Bewegung) im Mittel in der x-Richtung während einer Zeit Δt erfährt, gegeben durch

$$(\Delta x)^2 = 2 \Delta t \,.\, D.$$

Wenn wir daher $\Delta x = l$ machen, d. h. wenn wir eine Capillare von der Länge l betrachten, so ist die Zeit, die ein Molekül braucht, um durch Diffusion vom einen Ende der Capillare zum anderen zu gelangen, im Mittel gleich

$$\Delta t_{Diff} = \frac{l^2}{2 \,.\, D} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Wenn wir hingegen einen Gasstrom durch die Capillare fließen lassen, etwa so, daß v′ *ccm* je Sekunde durch die Capillare befördert werden, und wenn q der Querschnitt der Capillare ist, so sehen wir, daß l . q gleich dem Volumen der Capillare ist und daß infolgedessen

$$\Delta t_{Ström} = \frac{l \cdot q}{v'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

die Zeit ist, während der das in der Capillare befindliche Gasvolumen gerade einmal erneuert wird oder auch die Zeit, die ein Volumenelement des Gases braucht, um infolge der vorhandenen Gasströmung vom einen Ende der Capillare zum anderen zu gelangen. Wäre Δt_{Diff} in Gleichung (3) gerade gleich $\Delta t_{Ström}$ in Gleichung (4), d. h. wäre

$$\frac{l^2}{2\,D} = \frac{l \cdot q}{v'} \quad \text{oder} \quad v' = \frac{2\,q \cdot D}{l},$$

so würde das bedeuten, daß die Gasmoleküle gerade noch gegen den in der Capillare vorhandenen Strom andiffundieren und so an die unerwünschten Stellen der Apparatur hingelangen könnten. Ist dagegen $\Delta t_{Ström}$ viel kleiner als Δt_{Diff}, oder $\frac{l \cdot q}{v'} \ll \frac{l^2}{2\,D}$ oder $v' \gg \frac{2\,q\,D}{l}$, so ist eine Diffusion der Moleküle entgegen dem Gasstrom ausgeschlossen, indem dann die Zeit, die von den Molekülen gebraucht würde, um durch Diffusion vom einen Ende der Capillare zum anderen zu gelangen, viel größer ist als die Zeit, in der die Moleküle durch Strömung durch die Capillare befördert werden. In unseren Versuchen wurde während der ganzen Zeit, während der Phosgen und Chlorjod auf -5^0 bzw. auf 0^0 C gehalten wurden, v′ etwa 100—200mal größer als $\frac{2\,q\,D}{l}$ gemacht. Die Diffusionskonstante D in Phosgen oder Luft von Atmosphärendruck ist von der Größenordnung 0,1 $cm^2\,sec^{-1}$.

Die Capillare w_6 zwischen G_3 und z (rechts in Abb. 33, S. 311) dient einem ähnlichen Zweck: Es wird durch sie vermieden, daß Wasser oder Kohlendioxyd aus der Luft durch Diffusion nach G_3 gelangt und das dort festgehaltene Phosgen unnötigerweise verunreinigt.

Das in der beschriebenen Weise erzeugte Phosgen-Luft-Gemisch mußte nun mit dem in den U-Rohren d—d (Abb. 33) befindlichen Chlorjod beladen werden, und zwar mit einem Partialdruck von größenordnungsweise 0,1 *mm* Hg. Wie bereits erwähnt, beträgt aber der Dampfdruck des Chlorjods bei 0^0 C (Temperatur der U-Rohre d—d) etwa 6 *mm*. Das durch diese U-Rohre geleitete und dort mit Chlorjod gesättigte Gasgemisch mußte also, um den Partialdruck des Chlorjods auf etwa 0,1 *mm* herunterzusetzen, um ungefähr das 60fache verdünnt werden.

Um dies zu erreichen, wurden dem Phosgen-Luft-Strom vom Punkt n nach dem Punkt i in der Abb. 33 zwei Wege zur Verfügung gestellt: Der Weg n $\longrightarrow$ w_5 $\longrightarrow$ i und der Weg n $\longrightarrow$ w_3 $\longrightarrow$ d—d $\longrightarrow$ w_4 $\longrightarrow$ i. Hierbei sind die Rohre w_3, w_4 und w_5 Capillaren vom gleichen Durchmesser und die Länge der Capillare w_5 beträgt $^1/_{60}$ der Summe der Längen w_3 und w_4. Infolgedessen strömt dann auf dem Weg n $\longrightarrow$ w_5 $\longrightarrow$ i 60mal mehr Gas als auf dem Weg n $\longrightarrow$ w_3 $\longrightarrow$ d $\longrightarrow$ d $\longrightarrow$ w_4 $\longrightarrow$ i; d. h. aber, daß der Gasstrom, der sich in d—d mit Chlorjod vom Partialdruck 6 *mm* belädt, bei i so verdünnt wird, daß nunmehr der Partialdruck des Chlorjods nur noch 0,1 *mm* beträgt.

Von i aus gelangt schließlich der Phosgen-Luft-Strom, der Chlorjod vom Partialdruck von etwa 0,1 *mm* Hg enthält, über V in das U-Rohr u, in dem das Chlor Gelegenheit hat, sich mit dem Quecksilberjodid nach Gleichung (1) oder (1a) umzusetzen. In G_3 wird das Phosgen durch flüssige Luft ausgefroren, während die in dem Gasstrom enthaltene Luft bei z austritt.

Die Geschwindigkeit des Phosgen-Luft-Stromes wird so geregelt, daß die völlige Verdampfung des Chlorjods in einer Zeit von etwa 24 Stdn. erfolgt (Strom von Phosgen und Luft etwa 4 *l* in 24 Stdn.). Nachdem zu diesem Zeitpunkt der eigentliche Versuch beendet ist, muß das Phosgen noch aus der gesamten Apparatur entfernt, d. h. durch Luft ersetzt werden. Um gleichzeitig damit die letzten Spuren von Chlorjod aus den U-Rohren d—d zu entfernen und über das Quecksilberjodid zu leiten, wird diese Spülung mit Luft in der Weise vorgenommen, daß man zuerst die Capillare w_5 in Abb. 33 mit flüssiger Luft kühlt. Das dort sich kondensierende Phosgen bildet dann in der Capillare einen Phosgenpfropfen; dieser versperrt den Weg w_5, so daß für den Rest des Versuchs alles Gas durch die U-Rohre d—d strömen muß. Gleichzeitig wird jetzt das Gefäß G_2 wieder mit flüssiger Luft gekühlt, sodaß fortan nur reine Luft durch die Apparatur strömt.

Nach etwa 12stündigem Spülen ist auch dieser Teil des Versuchs beendigt. Das Quecksilberjodid-U-Rohr u kann jetzt aus der Apparatur genommen und zur Wägung gebracht werden.

Über das Quecksilberjodidrohr u und dessen Vorbereitung sei an dieser Stelle noch folgendes nachgetragen:

Das für die Beschickung des Rohres u verwendete Quecksilberjodid wurde mit besonderer Sorgfalt hergestellt; eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid (Kahlbaum, pro analysi mit Garantieschein) floß gleichzeitig mit einer äquivalenten Menge von Kaliumjodidlösung (Merck, pro analysi) in dünnem Strahl in eine größere Menge reinsten Wassers. Das ausgefällte Quecksilberjodid wurde dann auf ein Jenaer Glasfrittenfilter abgesaugt, mit reinstem Wasser gewaschen und schließ-

lich im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet. Das so ausgefällte Quecksilberjodid wurde, mit Quarzscherben gemischt, in das zur Wägung bestimmte Quarzglas-U-Röhrchen u eingefüllt und zunächst mit einem Strom jodhaltiger, sonst sorgfältig gereinigter Luft behandelt. Nach dieser „Jodierung" bleibt das Gewicht des U-Röhrchens auch bei wiederholtem Durchleiten von reiner (nicht mehr mit Jod beladener) Luft mit einer Genauigkeit von ungefähr 0,005 *mg* konstant. Selbstverständlich ist bei allen diesen Wägungen, die mit Messinggewichten in Luft erfolgen, der Luftauftrieb zu berücksichtigen.

Erwähnt sei noch, daß eine Ersetzung des von uns verwendeten Quarz-U-Rohres zur Aufnahme und Wägung des Quecksilberjodids durch ein ähnlich beschaffenes U-Rohr aus Glas nicht ohne Bedenken vorgenommen werden darf, weil das bei der Reaktion frei werdende Jod von Glas (nicht aber von Quarz) in wägbaren Mengen adsorbiert wird.

4. Ergebnis.

Das Gewicht des mit Quecksilberjodid beschickten U-Röhrchens war

vor Überleiten des chlorjodhaltigen Gases	17,160315 *g*
nach „ „ „ „	17,157112 *g*
Differenz	0,003203 *g*

Dieser Gewichtsdifferenz entspricht (nach Gleichung 1)

eine Chlormenge von	0,001242 *g*
Für den Versuch angewendet war eine Chlormenge von .	0,001264 *g*

Daraus ergibt sich, daß das in den Versuch eingesetzte Chlor bis auf einen Verlust von 1,7% wiedergefunden wurde. Es ist damit gezeigt, daß es nach dieser Methode möglich ist, Chlor in Phosgendämpfen bei mehr als 10000facher Verdünnung mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

Es sei hier noch erwähnt, daß die Möglichkeit einer solchen quantitativen Bestimmung an sich nicht selbstverständlich ist und daß es vor allem unmöglich ist, etwa das Quecksilberjodid durch andere Jodide wie etwa Kaliumjodid zu ersetzen. Phosgen macht nämlich aus festem oder gelöstem Kaliumjodid in kürzester Zeit Jod frei. Eine Trennung von Chlor und Phosgen mit Hilfe anderer Jodide ist also nicht ohne weiteres möglich.

Hingegen dürfte die Methode in anderer Richtung einer gewissen Verallgemeinerung fähig sein. Sie wird nämlich gestatten, kleine Mengen von freiem Chlor auch in anderen Gasen als in Phosgen quantitativ zu bestimmen. Die Methode wird nämlich überall da angewendet werden können, wo freies Chlor im Gemisch mit einem mit QuecksilberII-jodid nicht reagierenden Gase vorliegt. Kürzlich in anderem Zusammenhang angestellte Versuche haben beispielsweise gezeigt, daß Chlordioxyd (ClO_2) mit Quecksilberjodid sowie auch mit freiem Jod bei Zimmertemperatur

nicht reagiert; infolgedessen können wir erwarten, daß wir auch kleinste Mengen von freiem Chlor, das mit Chlordioxyd und weiteren Gasen gemengt ist, durch Überleiten über QuecksilberII-jodid bestimmen können.

Falls die Gase, die das freie Chlor enthalten, nicht von vornherein auch Jod enthalten, wird, worauf wir bereits eingangs hingewiesen haben, eine weitere Abänderung der beschriebenen Methode möglich sein: Anstatt die bei der Reaktion (1) stattfindende Gewichtsabnahme des Quecksilberjodids zu messen, werden wir in diesem Fall das bei der Reaktion entstehende freie Jod auffangen und gravimetrisch oder volumetrisch bestimmen können. An die Notwendigkeit, das entstehende freie Jod gegebenenfalls nur durch Quarz, nicht aber durch Glasrohre zu leiten, (der Adsorption wegen) sei hier nochmals erinnert.

Zusammenfassung.

Freies gasförmiges Chlor reagiert auch noch in größter Verdünnung quantitativ mit Quecksilberjodid nach der Gleichung

$$Cl_2 + HgJ_2 = J_2 + HgCl_2.$$

Der Umstand, daß Phosgen eine ähnliche Reaktion nicht eingeht, gestattet daher, Chlor, das in Verdünnungen 1:10000 und darunter mit Phosgen gemischt vorliegt, quantitativ aus der beim Überleiten des Gasgemisches über Quecksilberjodid erfolgenden Gewichtsabnahme zu bestimmen.

Die Versuche zur Bereitstellung einer genau bekannten Chlormenge in der angegebenen Verdünnung und die darauffolgende experimentelle Bestimmung des in dem Gasgemisch enthaltenen Chlors wird beschrieben. Die Methode läßt sich voraussichtlich auf Gemische von freiem Chlor mit anderen Gasen (z. B. mit Chlordioxyd) übertragen.

Die vorliegende Arbeit ist am physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt und dort bereits im Sommer 1936 abgeschlossen worden. Aus äußeren Gründen wurde dann die Veröffentlichung bis zum jetzigen Zeitpunkt aufgeschoben.

Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Kiel, Hauptlaboratorium der I.G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen a. Rh., Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

Zur Charakterisierung von Acetylsalicylsäure-Präparaten. Die jodometrische Bestimmung der Salicylsäure.

Von

D. Krüger.

Techn.-Chem. Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg.

[Eingegangen am 30. Juni 1939.]

Acetylsalicylsäure ist eines der ältesten und verbreitetsten synthetisch hergestellten Arzneimittel. Obwohl die Konstitution der Acetylsalicylsäure und der Herstellungsvorgang — sie wird bekanntlich durch Acetylierung von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator gewonnen — einfach und leicht durchsichtig erscheinen, haben sich doch bei Handelspräparaten Unterschiede im Aussehen (Krystallform) und Schmelzpunkt, in der Haltbarkeit (Zersetzung unter Auftreten von Essigsäuregeruch), in der physiologischen Wirksamkeit u. a. gezeigt, die in widersprechender Weise erklärt worden sind und eine umfangreiche Literatur über die Beurteilung von Acetylsalicylsäure-Präparaten nach sich gezogen haben. Eigene präparative Arbeiten über die Herstellung von Acetylsalicylsäure[1]) legten die Vermutung nahe, daß ein Teil dieser Unterschiede auf Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung der Präparate, d. h. auf dem Ablauf von Nebenreaktionen neben der Hauptreaktion:

$$2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + (CH_3\,.\,CO)_2O = 2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}COOH\\O\,.\,CO\,.\,CH_3\end{matrix} + H_2O$$

beruht. Zur Bestätigung dieser Vermutung war es jedoch zunächst notwendig, die chemische Zusammensetzung von Acetylsalicylsäure-Präparaten mit einer Genauigkeit von wenigen Promille zu erfassen. Die bisher gebräuchlichen Methoden sind dazu unzureichend.

Zur Charakterisierung von Acetylsalicylsäure-Präparaten galt bisher die Schmelzpunktsbestimmung als der beste Weg[2]). Aber auch die Eignung der Schmelzpunktsbestimmung ist umstritten und aus verschiedenen Gründen zweifelhaft. Acetylsalicylsäure hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern dem Schmelzen geht ein allmähliches Sintern voraus. Dabei hängen die Temperaturen, bei denen ein Erweichen beginnt und bei denen die Masse schließlich klar wird, in erheblichem Maße von der Erhitzungsgeschwindigkeit, der Anfangstemperatur des

[1]) Ausführliche Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle. — [2]) Vgl. auch A. E. Paul, Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 7, 10 (1923).

Bades, von der Feinheit der gepulverten Substanz[1]), vom Lösungsmittel, aus dem das Präparat umkrystallisiert worden ist, u. a. ab. Der Einfluß der beiden ersteren Faktoren beruht darauf, daß sich Acetylsalicylsäure schon bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes mit merklicher Geschwindigkeit zersetzt. Dabei sollen Salicylosalicylsäure[2])

$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\O\\C_6H_4<\\COOH\end{matrix}$, Salicylid $C_6H_4<\begin{matrix}CO-O\\O-CO\end{matrix}>H_4C_6$ bzw. dessen Polymere[3])

oder auch ein saurer Ester[4]) $C_6H_4<\begin{matrix}O\,.\,CO\,.\,CH_3\\CO\\|\\O\\C_6H_4<\\COOH\end{matrix}$, Acetylsalicylosalicyl-

säure entstehen[5]). Je langsamer die Erhitzung erfolgt, in desto größerem Umfang laufen solche Reaktionen ab, die eine Erniedrigung des beobachteten Schmelzpunktes zur Folge haben. In den von verschiedenen Pharmakopöen gegebenen Vorschriften zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Acetylsalicylsäure sind daher eine bestimmte Anfangstemperatur des Bades und eine bestimmte rasche Erhitzung angegeben[6]). Die Bedingungen der verschiedenen Pharmakopöen weichen dabei in Einzelheiten voneinander ab[7]), und dementsprechend schwankt auch der als „Schmelzpunkt reiner Acetylsalicylsäure" betrachtete Wert zwischen 132 und 138°. Abgesehen von dieser Unsicherheit hat die Notwendigkeit, sehr rasch zu erhitzen, um Zersetzungserscheinungen in größerem Umfang zu vermeiden, zur Folge, daß sich die Temperatur, bei der die Masse flüssig-klar wird, nicht genügend genau und reproduzierbar ablesen läßt[8]), um die Erfassung kleiner Unterschiede der chemischen Reinheit der Präparate zu ermöglichen. Ferner hängt der Schmelzpunkt von der Korngröße der Präparate ab. Der Schmelzpunkt fällt, je feiner

[1]) T. S. Carswell, Journ. Americ. Pharm. Assoc. **16**, 306 (1927); G. D. Beal und C. R. Szalkowski, Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 36 (1933). — [2]) K. Kraut, Ann. der Chem. **150**, 1, 19 (1869); D. E. Tsakalotos, Journ. Pharm. Chim. (7) **14**, 174 (1916); vgl. diese Ztschrft. **57**, 489 (1918). — [3]) R. Anschütz, Ann. der Chem. **273**, 73, 75 (1893); A. Einhorn und H. Pfeiffer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 2951 (1901); A. Einhorn und C. Mettler, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 3646 (1902). — [4]) C. F. Böhringer u. Söhne, D. R. P. 236196 (1908). — [5]) V. Paolini, Giorn. Chim. ind. appl. **3**, 403 (1921). — [6]) G. D. Beal und C. R. Szalkowski, a. a. O.; H. Suzuki, I. Keimatsu und K. Ito, Journ. pharm. Soc. Japan **53**, 160 (1933); vgl. auch F. Utz, Pharm. Zentralhalle **43**, 451 (1902). — [7]) Nach der Vorschrift des DAB VI wird das Bad auf 125° erhitzt, das Röhrchen eingebracht und dann mit größerer Flamme weitererhitzt, so daß die Temperatur alle 10—15 Sek. um 1 Grad steigt. — [8]) G. D. Beal und C. R. Szalkowski bestimmen z. B. in ihrer sorgfältigen Arbeit den Schmelzpunkt als Mittel aus je 8 Einzelmessungen, ohne die Fehlerbreite anzugeben.

das Produkt gepulvert wird[1]). Vielleicht beruht dies darauf, daß schon beim Mahlen eine geringe hydrolytische Zersetzung stattfindet. Ein beim Pulvern ursprünglich geruchloser Präparate auftretender Geruch nach Essigsäure[2]) hat H. Suzuki und Mitarbeiter zu der Annahme veranlaßt, daß in den krystallisierten Präparaten freie Essigsäure in Mischkrystallform vorliegt. Diese Annahme wird durch die weiter unten angeführten, sehr genauen Analysen nicht bestätigt. Möglicherweise wird der Essigsäuregeruch lediglich deswegen wahrgenommen, weil beim Pulvern der feine Acetylsalicylsäurestaub auf die Nasenschleimhaut gelangt. Es könnten aber auch beim Pulvern geringe Mengen Wasser adsorbiert werden, die nach G. Cappelli[3]) den Schmelzpunkt stark herabdrücken.

Zur Erfassung kleiner Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von Acetylsalicylsäure-Präparaten ist jedenfalls die Schmelzpunktsbestimmung aus den soeben genannten Gründen ungeeignet.

Es ist auch schon wiederholt versucht worden, Acetylsalicylsäure-Präparate durch alkalimetrische Titration oder durch Ermittlung des Essigsäure- oder Salicylsäuregehaltes chemisch zu charakterisieren.

Die doppelte alkalimetrische Titration[4]) ist zwar an sich wohl die genaueste der bisher bekannten chemischen Methoden, aber im Sinne der Problemstellung dieser Arbeit zu wenig spezifisch. Sie liefert nur die Zahl der ursprünglich vorhandenen und der erst durch Verseifung frei werdenden Carboxylgruppen, ermöglicht aber keine Unterscheidung, ob erstere von Acetylsalicylsäure oder von durch Nebenreaktionen entstandenen höher molekularen Säuren stammen. Ebenso bleibt offen, ob die bei der zweiten Titration erfaßten Carboxylgruppen nur vorher esterartig gebundener Essigsäure angehören. Durch Nebenreaktionen entstandene Anhydridbindungen zwischen Salicylsäuremolekeln oder zwischen Essigsäure und Salicylsäure bzw. Acetylsalicylsäure würden ja ebenfalls beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali mindestens teilweise gespalten werden und zu dem durch Rücktitration festgestellten Alkaliverbrauch beitragen.

Die Bestimmung der freien[5]) und der gesamten Essigsäure ergab bisher keine befriedigenden Resultate[6]). Es mag hier daran erinnert werden, daß auf einige Promille genaue Essigsäurebestimmungen in organischen Verbindungen ganz allgemein Schwierigkeiten bereiten und besondere Sorgfalt erfordern.

[1]) T. S. Carswell, a. a. O. — [2]) G. D. Beal und C. R. Szalkowski, a. a. O.; H. Suzuki, I. Keimatsu und K. Ito, Journ. Pharm. Soc. Japan **53**, 160 (1933); vgl. auch F. Utz, Pharm. Zentralhalle **43**, 451 (1902). — [3]) Giorn. Chim. Ind. Appl. **2**, 291 (1920). — [4]) H. Astruc, Journ. Pharm. Chim. (7) **8**, 5 (1913). — [5]) Vgl. auch Nutter-Smith, Chemist Druggist **93**, 1037 (1920). — [6]) A. E. Paul, a. a. O.

Die Bestimmung der freien oder der gesamten Salicylsäure ist colorimetrisch, bromometrisch und jodometrisch versucht worden.

Die Rotfärbung mit EisenIII-chlorid dient bekanntlich zur qualitativen Feststellung eines Gehaltes an freier Salicylsäure, sei es infolge unvollständiger Veresterung, sei es infolge mangelnder Haltbarkeit. Auch quantitativ ist die colorimetrische Methode zur Bestimmung der Salicylsäure herangezogen worden, die beim Aufbewahren hydrolytisch abgespalten worden ist.

Nach M. Coplans und A. G. Green[1]) entsteht dabei, namentlich bei höherer Temperatur, außer Salicylsäure und Essigsäure eine gewisse Menge höherer Kondensationsprodukte vom Typ der Polysalicylide. Die Zersetzung beim Lagern ist autokatalytisch, d. h. sie wird durch die Gegenwart der Zersetzungsprodukte (Essigsäure, Salicylsäure) beschleunigt. Die Stabilität von Acetylsalicylsäure beim Lagern hängt ferner stark von der Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit ab[2]).

Für die bei dieser Arbeit zu stellenden hohen Ansprüche an die Genauigkeit schien die colorimetrische Methode ebensowenig aussichtsvoll wie die bromometrische Bestimmung der Salicylsäure als Tribromphenol[3]).

Dagegen zeigte es sich, daß die jodometrische Titration hervorragend geeignet ist, um den Salicylsäuregehalt von Acetylsalicylsäure innerhalb der Grenzen der Genauigkeit, die sich überhaupt bei titrimetrischen Arbeiten erreichen läßt, zu ermitteln und damit eine Verunreinigung von Acetylsalicylsäure-Präparaten durch essigsäure- oder salicylsäureärmere Nebenprodukte scharf nachzuweisen.

Die titrimetrische Bestimmung der Salicylsäure mit Jod wurde zuerst von J. Messinger und G. Vortmann[4]) angegeben, die Salicylsäure bei 50—60° mit überschüssigem Jod in natronalkalischer Lösung behandelten, den Niederschlag abfiltrierten und im Filtrat das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat zurücktitrierten. Zur Berechnung benutzten sie ohne nähere Begründung den Faktor 6 Atome Jod je Mol Salicylsäure. W. Fresenius und L. Grünhut[5]) gelangten jedoch bei Nachprüfung der Methode zu einer Ablehnung, „weil sie nur unter sehr eng umschriebenen, bis jetzt noch nicht näher bekannten Bedingungen richtige Resultate gibt". Nach Fresenius und Grünhut „kommt es nämlich sehr wesentlich auf die Menge des vorhandenen Alkalis, des Jods und auf alle übrigen Konzentrationsverhältnisse an, ob die Reaktion

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 805 (1935). — [2]) Vgl. auch G. Cappelli, a. a. O. — [3]) Vgl. auch A. R. Day und W. T. Taggart, Ind. Eng. Chem. **20**, 545 (1928); vgl. diese Ztschrft. **78**, 227 (1929). — M. Beukema-Goudsmit, Pharm. Weekbl. **71**, 380 (1934); vgl. diese Ztschrft. **105**, 61 (1936). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **23**, 2753 (1890); vgl. diese Ztschrft. **31**, 220 (1892). — [5]) Diese Ztschrft. **38**, 292 (1899).

mit 4 Jod oder mit 6 Jod stattfindet". Später hat dann Messinger[1]) als Vorbedingung für den quantitativen Verlauf der Reaktion nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix} + 3\ NaOH + 6\ J = C_6H_2J_2<\begin{matrix}OJ\\COONa\end{matrix} + 3\ NaJ + 3\ H_2O$$

(Faktor 6) einen gehörigen Überschuß an Jod bezeichnet. Nach J. Bougault[2]) ist dagegen das nach der obigen Gleichung angeblich gebildete „Dijodsalicylsäurejodid" nur Lautemannsches Rot[3]), und zwar verunreinigt durch schwer lösliche Produkte infolge von unvollständiger Reaktion. — Die gravimetrische Bestimmung der Salicylsäure als Lautemannsches Rot[3]) [Tetrajodophenylenchinon $(C_6H_2J_2O)_x$], das sich bei längerer Einwirkung von überschüssigem Jod auf Phenol oder Salicylsäure in natron- oder sodaalkalischer Lösung quantitativ abscheidet, wurde von Bougault[2]), M. François und L. Seguin[4]) und von F. L. Warren[5]) beschrieben. — J. D'Ans[6]) hat schließlich die Anwendung von Puffersubstanzen (Dinatriumphosphat, Bicarbonat, Carbonat) bei der jodometrischen Bestimmung der Salicylsäure beschrieben, gibt aber nur je eine Beleganalyse.

Es blieb daher für die Problemstellung der vorliegenden Arbeit einerseits zu prüfen, ob der Jodverbrauch bei reinster Salicylsäure und passender Wahl der Bedingungen (Jodüberschuß, Alkalität, Reaktionstemperatur und -dauer) dem theoretischen Wert von 6 Atomen Jod auf 1 Mol Salicylsäure entspricht[7]). Ferner war festzustellen, ob die erhaltenen Werte mit der erforderlichen hohen Genauigkeit reproduzierbar sind, d. h. ob nicht der Reaktionsverlauf und damit der Jodverbrauch in empfindlicher Weise von Bedingungen abhängen, die wie die Temperatur oder die Reaktionszeit stets geringen Schwankungen unterliegen werden. Schließlich war — eingedenk der Kritik von Fresenius und Grünhut — der Einfluß derjenigen Faktoren (Jodüberschuß, Alkalität) zu untersuchen, die bei der Analyse von Präparaten unbekannter Zusammensetzung nicht streng konstant gehalten werden können. Die von A. Heede und S. Stensig[8]) für eine jodometrische Methode unter Anwendung von Natriumhydroxyd-Natriumbicarbonat-Puffern angegebene Genauigkeit von 1% war für die Zwecke der vorliegenden Arbeit nicht genügend.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **61**, 236 (1900); vgl. diese Ztschrft. **42**, 192 (1903). — [2]) Journ. Pharm. Chim. (6) **28**, 145 (1908). — Über die wechselnde Zusammensetzung der bei der Einwirkung alkalischer Jodlösungen auf Phenole entstehenden Verbindungen vgl. auch T. R. Carswell, Chem. News **68**, 87 ff. (1893). — [3]) E. Lautemann, Ann. der Chem. **120**, 299, 309 (1861). — [4]) Bull. soc. chim. de France (4) **49**, 1222 (1931); vgl. diese Ztschrft. **95**, 303 (1933). — [5]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 547 (1935). — [6]) Diese Ztschrft. **96**, 1 (1934). — [7]) Nach Messinger (a. a. O.) liegen die Ergebnisse möglicherweise wegen der gleichzeitigen Bildung von Dijodphenoljodid zu hoch. — [8]) Dansk Tidsskrift Farm. **11**, 13 (1937).

Einfluß der Alkalität. Lösungen von 0,0167 Millimol Natriumsalicylat + 0,167 Millimol Natriumacetat + 0,290 Millimol Natriumhydroxyd (30 *mg* Acetylsalicylsäure + 0,625 Millimol Natriumhydroxyd) + 0,5 *g* Natriumcarbonat (4,7 Millimol = ~ 65 Millimol/*l*) + 55 *ccm* Wasser wurden steigende Mengen 0,5 n-Natronlauge und zuletzt 17 *ccm* 0,1 n-Jodlösung zugesetzt. Nach 30 Min. langem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das überschüssige Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle I und Abb. 34 dargestellt.

Tabelle I.

Zusatz *ccm* 0,5 n-Natronlauge	Gesamtkonzentration Natriumhydroxyd (frei) Millimol/*l*	Gesamt-Millimol freies Natriumhydroxyd je Millimol Salicylat	*ccm* 0,1 n-Jodlösung je $^1/_6$ Millimol Salicylat
0	4,0	1,7	10,00 10,00
0,5	7,45	3,2	10,05
1,0	10,8	4,7	9,90 9,95
1,5	14,15	6,2	9,70
2,0	17,4	7,7	9,20

Danach ist ein Überschuß an Natriumhydroxyd innerhalb gewisser Grenzen auf den Jodverbrauch ohne Einfluß; erst bei höheren Konzentrationen an Natriumhydroxyd nehmen die Werte ab.

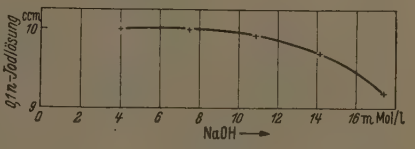

Abb. 34.

Heede und Stensig[1]) erhielten bei Anwendung von Natriumbicarbonat-Natriumhydroxyd-Puffern (Gesamtnatrium stets 417 Millimol/*l*) annähernd konstante und richtige Werte für Gemische mit 342—234 Millimol/*l* Natriumbicarbonat und 75—183 Millimol/*l* Natriumhydroxyd auf 2,42 Millimol/*l* Salicylsäure; bei höherem und niedrigerem Natriumhydroxydgehalt des Puffers fielen die Werte ab, besonders stark zwischen 42 und 0 Millimol/*l* Natriumhydroxyd.

Einfluß des Jodüberschusses und der Wartezeit. Bei Anwendung einer schwach alkalischen Salicylatlösung (0,167 Millimol Salicylsäure + 0,625 Millimol Natriumhydroxyd in 55 *ccm*) + 0,5 *g* Natriumcarbonat wurde schon beim Zusatz der 1,5fachen Jodmenge (in

[1]) a. a. O.

Form von 0,1 n-Jodlösung) der theoretische Jodverbrauch (10,00 *ccm*) erreicht, der bei Erhöhung der Jodmenge auf das Zweifache unverändert blieb. Bei Zusatz der nur 1,3fachen Jodmenge war das Reaktionsgemisch vor dem Ansäuern farblos und der Jodverbrauch war nach 26 Min. langem Stehen etwas zu niedrig. Auch bei Anwendung von 15 *ccm* 0,1 n-Jodlösung ist die Reaktion nach 30 Min. noch nicht ganz beendet. Es wurde daher stets mit der 1,7 bis 2fachen Jodmenge gearbeitet. In diesem Fall ist die Reaktion nach 20 Min. vollständig; längeres Stehen (geprüft bis zu 1 Stde.) beeinflußt die Ergebnisse nicht.

Schon bei diesen Versuchen entsprach der beobachtete Jodverbrauch annähernd dem Wert, der sich mit dem Faktor 6 Atome Jod je Mol Salicylsäure errechnet. Um festzustellen, ob der Reaktionsverlauf streng quantitativ in diesem Sinn erfolgt, wurde mit der reinsten käuflichen Salicylsäure („für colorimetrische Zwecke" Kahlbaum) eine größere Anzahl von Analysen ausgeführt.

Etwa 0,23 *g* Salicylsäure (genau abgewogen) wurden direkt in amtlich geeichte 50 *ccm*-Meßkolben eingewogen, mit 12,5 *ccm* 0,5 n-Natronlauge versetzt und mit Wasser von Eichtemperatur zur Marke aufgefüllt. Je 5 *ccm* der Lösung (amtlich geeichte Pipette) wurden dann in 100 *ccm*-Jodzahlkolben mit 0,5 *g* Natriumcarbonat und 50 *ccm* Wasser und hierauf mit 20 *ccm* 0,1 n-Jodlösung versetzt; nach 20—30 Min. langem Stehen wurde mit 2 *ccm* 5,5 n-Schwefelsäure angesäuert und der Jodüberschuß mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Dabei wurden amtlich geeichte, sogenannte „Feinbüretten" benutzt, die bei einem Fassungsvermögen von 20 *ccm* in $^1/_{20}$ *ccm* geteilt sind. Der Titer der Thiosulfatlösung wurde durch Einstellung mit Kaliumbichromat nach E. Tschirch[1]) kontrolliert und die Jodlösung alsdann gegen die Thiosulfatlösung eingestellt.

Als Mittel von acht Analysen mit verschiedenen Einwagen und verschiedenen Normallösungen ergab sich:

1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung = 2,302 + 0,007 *mg* Salicylsäure. Der mit dem Faktor 6 berechnete theoretische Wert ist 2,301.

Die Methode ist danach frei von systematischen Fehlern und mit der Genauigkeit reproduzierbar, die in anbetracht der Wägungsfehler und der Sorgfalt bei volumetrischen Arbeiten erreichbar ist.

Bei der Analyse von Acetylsalicylsäure wird sonst in gleicher Weise verfahren, nur wendet man etwas mehr 0,5 n-Natronlauge (15 *ccm* auf eine Einwage von 0,30 *g*) an und läßt die Lösungen vor dem Auffüllen zwecks Verseifung der Acetylsalicylsäure über Nacht bei Zimmertemperatur stehen (oder erwärmt einige Zeit im Wasserbad). Tabletten werden zuvor zwecks Entfernung der Bindemittel aus Kohlenstofftetrachlorid umkrystallisiert; längeres Erhitzen ist dabei zu vermeiden,

[1]) Pharmazeut. Ztg. 82, 450 (1937).

da — wie eigene Versuche zeigten — schon beim Erhitzen mit organischen Lösungsmitteln eine Änderung der chemischen Zusammensetzung eintreten kann. 2 *g* der gepulverten Tabletten werden in einem Rundkolben mit 250 *ccm* Kohlenstofftetrachlorid (schwefelfrei, für analytische Zwecke, Kahlbaum) zum Sieden erhitzt, durch ein Faltenfilter filtriert, mit etwas kaltem Kohlenstofftetrachlorid nachgewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Acetylsalicylsäure scheidet sich dabei in feinen, seidigen Nadeln aus. Die Analyse verschiedener Handelspräparate von Acetylsalicylsäure ergab folgende Werte für den Salicylsäuregehalt (theoretischer Wert 76,67%):

Tabelle II.

Präparat	Salicylsäuregehalt %	Zahl der Analysen
K	76,48 ± 0,04	3
A	76,66 ± 0,03	3
R	75,71 ± 0,10	3
J	76,58 ± 0,11	4

Während demnach die Präparate A und J innerhalb enger Versuchsfehler-Grenzen der theoretischen Zusammensetzung der Acetylsalicylsäure entsprechen und auch Präparat K dieser sehr nahe kommt, weist das Präparat R (ausländischer Herkunft) einen merklich zu niedrigen Salicylsäuregehalt auf. Auch dieses Präparat war aber, selbst nach längerem Lagern, geruchlos und enthielt keine freie Essigsäure. Wahrscheinlich ist bei der Herstellung über die Acetylierung der Phenolhydroxyle hinaus Essigsäure anhydridartig gebunden worden.

Die beschriebene jodometrische Präzisionsmethode gestattet es somit erstmalig, Unterschiede der chemischen Zusammensetzung von Acetylsalicylsäure-Präparaten von der Größenordnung einiger Promille nachzuweisen. Sie ermöglicht damit nicht nur, durch die Herstellung bedingte Unterschiede zu verfolgen, sondern auch anderen Vorgängen chemisch nachzugehen, die sich bisher nur in Änderungen des Schmelzpunktes äußerten und deren eigentliche Ursache wegen der Unsicherheit der Schmelzpunktsbestimmung (s. oben) unklar geblieben war.

Über weitere Untersuchungen in diesem Sinne wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Argentometrische Titration von seleniger Säure.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

[Eingegangen am 12. Juni 1939.]

Die in unseren früheren Arbeiten[1]) ausgeführten elektrometrischen Messungen haben bereits die Unlöslichkeit, Reinheit und Beständigkeit des Silberselenits (Ag_2SeO_3) erwiesen. Diese Verbindung entsteht, wenn zu einer Selenitlösung ein lösliches Silbersalz gegeben wird:

$$SeO_3'' + 2\,Ag^{\cdot} = Ag_2SeO_3.$$

Richard Berg und M. Teitelbaum[2]) bezeichnen diese Verbindung als „mehr oder weniger löslich".

Außer durch die erwähnten Eigenschaften ist Silberselenit noch dadurch gekennzeichnet, daß es sich während seiner Bildung in Suspension befindet und nur in der Nähe des Äquivalenzpunktes ausgeflockt wird.

Alle diese charakteristischen Merkmale sind jedoch notwendig für eine Verbindung, die man für die volumetrische Bestimmung verwenden will. Zudem beeinträchtigt ein Überschuß an Silber-Ion das Silberselenit in keiner Weise. Es war also für die volumetrische Bestimmung der selenigen Säure mit löslichen Silbersalzen nur notwendig, genaue Indikatoren zu finden, die den Überschuß der Silber-Ionen anzeigen, in unserem Fall den Überschuß der Silber-Ionen neben Silberselenit.

Bei argentometrischen Titrationen sind die direkten Methoden angezeigt, bei denen nur die Reagenslösung und der betreffende Indikator verwendet werden und die Bestimmung aus einer direkten Titration besteht.

K. Fajans und O. Hassel[3]) empfehlen die Farbstoffe der Fluoresceinreihe als Indikatoren, die von I. M. Kolthoff[4]) Adsorptionsindikatoren genannt worden sind, für die direkten argentometrischen Bestimmungen.

Die Verwendung der Adsorptionsindikatoren kommt bei Fällungsanalysen nur dann in Betracht, wenn die entstandene unlösliche Verbindung sich genau beim Äquivalenzpunkt färbt, indem der Indikator aus der Lösung austritt und von der Oberfläche des Niederschlags adsorbiert wird.

---

[1]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **116**, 431 (1939); **117**, 47 (1939). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **189**, 101 (1930); vgl. diese Ztschrft. **83**, 210 (1931). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **29**, 495 (1923); vgl. diese Ztschrft. **64**, 351 (1924); K. Fajans und H. Wolff, Ztschrft. f. anorg. Chem. **137**, 221 (1924); vgl. auch diese Ztschrft. **70**, 370, 395 (1927); **71**, 236 (1927); **84**, 227 (1931). — [4]) I. M. Kolthoff und L. H. van Berk, diese Ztschrft. **70**, 369 (1927); I. M. Kolthoff, diese Ztschrft. **71**, 235 (1927).

Wenn wir die Bildung des Silberselenits in Gegenwart von Fluorescein von diesem Standpunkt aus untersuchen, stellen wir folgendes fest:

1. Das negativ geladene Fluorescein-Anion wird vom $(Ag_2SeO_3)SeO_3''$ nicht merklich, vom Silberkörper $(Ag_2SeO_3)Ag^{\cdot}$ stark adsorbiert.

2. Das Fluorescein-Anion weist in dem Zustand, in dem es sich bei seiner Adsorption an Silberselenit befindet, eine andere Farbe auf als in der Lösung.

Diese für derartige volumetrische Bestimmungen notwendigen Eigenschaften haben die Ausarbeitung der gegenwärtigen Methode ermöglicht.

1. Arbeitsweise für die Titration mit Fluorescein als Adsorptionsindikator.

Wir haben bereits bei den elektrometrischen Methoden[1]) festgestellt, daß Silberselenit in saurer Lösung nicht quantitativ ausgefällt wird. Die saure Lösung wird daher mit Natronlauge neutralisiert, bis der p_H-Wert 9,6 beträgt (der Indikator Thymolphthalein muß eine schwachblaue Farbe anzeigen).

Dann gibt man zu der neutralisierten Analysenlösung 2—3 Tropfen einer alkoholischen 0,2%igen Fluoresceinlösung und titriert mit Silbernitratlösung. Jedesmal nach Zugabe des Reagenses wird geschüttelt. Der sich bildende Silberselenit-Niederschlag zeigt eine gelbrosa Farbe, die er während der ganzen Titration behält. Wenn der Äquivalenzpunkt erreicht ist, nimmt der Niederschlag jedoch eine feuerrote Farbe an.

In der Nähe des Äquivalenzpunktes ist es zweckmäßig, die Lösung nach dem Hinzufügen des Reagenses besonders energisch zu schütteln und 4—5 Sek. zu warten.

Tabelle I.

Angewendete Natriumselenit-Lösungen verschiedener Konzentration *ccm*	Verbrauch an Silbernitrat-Lösung *ccm*		Verbrauch an Silbernitrat-Lösung bei der potentiometrischen Titration *ccm*
		0,1 *m*	
50	5,0	—	5
50	5,01	—	—
50	10,00	—	10
50	10,01	—	—
		0,05 *m*	
20	13,00	—	13
20	13,00	—	—
40	26,01	—	—

Das Gelingen der Titration hängt auch von der Konzentration der Analysenlösung ab, die etwa 0,01 molar sein soll. Eine konzentriertere

[1]) a. a. O.

Lösung bewirkt ein zu rasches Zusammenballen des Silberselenit-Niederschlags, was die Bestimmung des Endpunktes erschwert; wenn man die Lösung zu sehr verdünnt, ist dagegen die Empfindlichkeit des Indikators geringer. Die Silbernitratlösung soll 0,1—0,05 molar sein; die Genauigkeit ist in diesem Bereich gleich.

Der p_H-Wert der Lösung soll die Eigenschaften des Fluoresceins berücksichtigen, das als Indikator einen p_H-Wert > 7 benötigt.

Aus der Tab. I (S. 327) sind die Übereinstimmung der Ergebnisse und die Genauigkeit der Methode ersichtlich.

2. Arbeitsweise für die Titration mit Diphenylcarbazon als Adsorptionsindikator.

Es ist bekannt[1]), daß das Diphenylcarbazon mit einer Reihe von Metall-Ionen gefärbte Verbindungen bildet, außerdem ist es auch bereits als Adsorptionsindikator verwendet worden[2]).

Der p_H-Wert ist für alle Adsorptionsindikatoren eine wichtige Konstante. So muß z. B. für Fluorescein der p_H-Wert > 7, für Dichlorfluorescein > 4, für Eosin > 1 sein, damit diese Substanzen als Adsorptionsindikatoren benutzt werden können.

Das Diphenylcarbazon ist ein saurer Indikator und zeigt einen Farbumschlag in saurer Lösung von Gelb nach schwach Rosa und einen zweiten in alkalischer Lösung von Rosa beim p_H-Wert 9 nach Braunrot beim p_H-Wert 11—12.

In diesem zweiten Intervall (p_H-Wert 9—12) ist es für die argentometrische Bestimmung der Pseudohalogensäure ein geeigneter Adsorptionsindikator.

Um diese p_H-Stufe zu erhalten, genügt es, die Lösung mit einer 0,1 m-Natronlauge in Gegenwart des Diphenylcarbazons zu neutralisieren, bis die rosabraune oder bei Gegenwart von Thymolphthalein blaue Farbe (p_H-Wert 9,6—10) erscheint.

Im speziellen Fall des Selenit-Ions wird nur die selenige Säure neutralisiert, da die Selenitlösung einen p_H-Wert von 11—12 hat.

Wenn unter solchen Bedingungen gearbeitet wird, ist die Lösung bei der Titration des Selenit-Ions mit Silber-Ion im Anfang violett gefärbt infolge einer Silberdiphenylcarbazon-Verbindung.

Diese Farbe schlägt beim Äquivalenzpunkt scharf in Blau um, wobei der Niederschlag eine intensive blaue Farbe erhält.

Die Arbeitsweise ist folgende: Zu der 0,01 m-Alkaliselenitlösung fügt man 0,5 *ccm* einer 0,2%igen Diphenylcarbazonlösung zu und titriert dann mit einer 0,1—0,05 m-Silbernitratlösung. Sofort beim ersten Tropfen

[1]) F. Feigl und F. Neuber, diese Ztschrft. **62**, 369 (1923); G. Gutzeit, vgl. diese Ztschrft. **82**, 178 (1930). — [2]) E. Chirnoagă, diese Ztschrft. **101**, 31 (1935).

erscheint die violette Farbe, die während der ganzen Titration erhalten bleibt. In der Nähe des Äquivalenzpunktes aber erscheint auch die blaue Farbe, die nach dem Schütteln der Lösung verschwindet. Wenn die blaue Farbe nicht sofort verschwindet, fügt man noch 0,3 *ccm* Indikator zu und titriert weiter. Beim Äquivalenzpunkt färbt sich der Niederschlag plötzlich blau, während die Lösung sich entfärbt und sich klärt.

Für ein gutes Gelingen der Bestimmung sind der p_H-Wert $\geq 9{,}6$ und die richtige Konzentration der Lösungen sehr wichtig, wie übrigens in allen Fällen, wenn ein Adsorptionsindikator verwendet wird.

Die Lösung soll geschüttelt werden, jedoch nicht zu stark, um nicht ein vorzeitiges Zusammenballen des Silberselenit-Niederschlags zu bewirken. Endlich muß genügend rasch gearbeitet werden, da das Diphenylcarbazon sich mit der Zeit zersetzt und die Farbe verschwindet. Diese Zersetzung wird noch durch das alkalische Medium begünstigt.

Aus der Tab. II sind die Genauigkeit dieser Methode und ihre Übereinstimmung mit der vorigen ersichtlich.

Tabelle II.

Angewendete Natriumselenit-Lösungen verschiedener Konzentration *ccm*	Verbrauch an Silbernitrat-Lösung *ccm*		Verbrauch an Silbernitrat-Lösung bei der potentiometrischen Titration *ccm*
		0,1 *m*	
50	5,0	—	5,0
25	5,0	—	5,0
50	10,5	—	10,51
50	10,5	—	—
		0,05 *m*	
20	6,5	—	6,51
20	6,5	—	—
30	8,25	—	8,30
50	16,20	—	16,20
50	16,20	—	—

3. Indirekte Methode.

Die selenige Säure kann auch indirekt bestimmt werden, indem Silbernitratlösung im Überschuß hinzugefügt und der Überschuß an Silber-Ionen nach einer der bekannten volumetrischen, gravimetrischen oder elektrometrischen Methoden bestimmt wird. Die Genauigkeit des Resultats entspricht der betreffenden Methode.

Bemerkung.

Unter den von uns vorgeschlagenen maßanalytischen Methoden, die alle gleich genau sind, ist diejenige mit Fluorescein die vorteilhafteste, da die gefärbte Verbindung dieses Indikators beständig ist.

Die Genauigkeit der Bestimmung des Äquivalenzpunktes ist auch beim Diphenylcarbazon gut, nur zersetzt sich diese Verbindung ziemlich rasch, so daß die Farbe verschwindet, was eine ununterbrochene und rasche Titration erforderlich macht. Dieser Umstand bedeutet für einen erfahrenen Analytiker keine Schwierigkeit, wohl aber für einen Anfänger.

Cluj (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität.

Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. I. $CaC_2O_4 \cdot H_2O$

Von

J. Krustinsons.

[Eingegangen am 3. Juli 1939.]

Neuerdings sind unter diesem Titel zwei Arbeiten von B. Sagortschew[1]) erschienen. Fast gleichzeitig ist im hiesigen Laboratorium über dasselbe Thema eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen worden, allerdings in etwas anderer Richtung.

Einige Ergebnisse von B. Sagortschew sind nun folgende: „1. Über 150° C beginnt eine allmähliche Abgabe des Krystallwassers. Dieser Vorgang geht bei steigender Temperatur mit einer konstanten Geschwindigkeit vor sich. Wenn man die Erhitzung isotherm bei 200° C führt, erhält man nach 1 Stde. reines CaC_2O_4. 2. Bei weiterer Erhitzung setzt sich das CaC_2O_4 in $CaCO_3$ um."

Die vorliegende Arbeit ist gerade dem Temperaturgebiet von 100° bis 150° gewidmet, das bei der Calciumbestimmung und Wägung als Calciumoxalat ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$) von Bedeutung ist.

In Lehrbüchern wird, besonders bei großen Mengen von Calcium, empfohlen, den Niederschlag in einen Filtertiegel zu filtrieren, mit heißem ammoniumoxalathaltigem Wasser zu waschen, bei 100° bis 105° zu trocknen und als Calciumoxalat ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$) zu wägen.

Es kommt nun im quantitativen Laboratorium sehr häufig vor, daß aus Unaufmerksamkeit die Temperatur beim Trocknen bedeutend über 105° steigt. Daher entsteht die Frage, ob eine solche Temperatursteigerung das Endergebnis beeinflußt. Um dies zu prüfen, sind die Untersuchungen in meinem Dissoziationsofen[2]) ausgeführt worden. Der Wasserverlust bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Erhitzungszeiten wurde durch Wägung festgestellt.

---

[1]) Ztschrft. f. physikal. Chem. A **182**, 37 und **183**, 153 (1938). — [2]) J. Krustinsons, Ztschrft. f. physikal. Chem. A **150**, 310 (1930).

Das Präparat Calciumoxalat ($CaC_2O_4 . H_2O$) wurde durch Fällen von Calciumchloridlösung mit überschüssigem Ammoniumoxalat in Anwesenheit von Ammoniumchlorid in der Hitze dargestellt, etwa 5 Stdn. im Trockenschrank bei 100° bis 105° getrocknet und darauf analysiert. Das Calcium wurde gewichtsanalytisch als Calciumoxyd, die C_2O_4-Gruppe maßanalytisch mit Kaliumpermanganat bestimmt. Das Wasser wurde aus der Differenz berechnet. Die Ergebnisse der Analyse sind folgende:

	Gefunden %	Theoretischer Wert %
Ca	27,49	27,43
C_2O_4	59,5	60,3
H_2O	13,01	12,33

Die Resultate sind zufriedenstellend.

Für die Untersuchungen wurden 0,5463 *g* Calciumoxalat ($CaC_2O_4 . H_2O$) genommen. Die Resultate der Beobachtungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Trocknungstemperatur	Wasserverlust nach 1 Stde.		2 Stdn.		3 Stdn.		4 Stdn.	
	mg	%	*mg*	%	*mg*	%	*mg*	%
120°	0,06	0,01	0,12	0,02	0,18	0,03	0,24	0,04
130°	0,06	0,01	0,12	0,02	0,18	0,03	0,24	0,04
140°	0,08	0,015	0,16	0,03	0,24	0,044	0,32	0,06
150°	0,15	0,03	0,30	0,055	0,45	0,08	0,60	0,11

In Abb. 35 sind diese Werte graphisch dargestellt. Als Ordinate wurde die Menge des abgespaltenen Wassers in Milligrammen eingetragen,

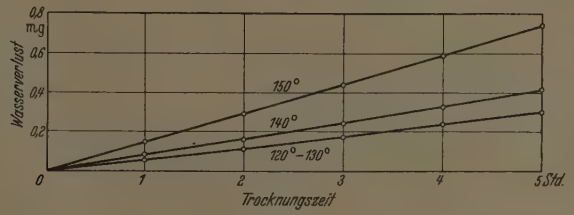

Abb. 35.

Der Einfluß von Temperatur und Zeit auf den Wasserverlust von Calciumoxalat ($CaC_2O_4 . H_2O$).

als Abszisse die Trocknungszeit in Stunden. Wie man aus den Kurven ersieht, kann man eine Temperatur von etwa 130° als Trocknungstemperatur des Calciumoxalats ($CaC_2O_4 . H_2O$) bezeichnen; auch besteht keine Gefahr, daß kurzdauernde Temperaturschwankungen bis 150°

irgendwelchen Einfluß auf die Richtigkeit der Analyse haben könnten. Die dadurch entstehenden Fehler halten sich in den Grenzen der Versuchsfehler, dagegen ist die Zeitersparnis bedeutend.

Selbstverständlich hat das Calciumoxalat auch bei 105° bis 110° eine meßbare Dampfspannung, doch geht die Wasserabgabe mit noch geringerer Geschwindigkeit vor sich, so daß nach 1 bis 2 Stdn. das Gewicht der Substanz innerhalb der Wägungsfehler konstant wird. Wenn man beispielsweise 0,3847 *g* Calciumoxalat ($CaC_2O_4 . H_2O$) bei 105° 18 Stdn. trocknet, so verliert das Präparat 0,0011 *g* oder 0,28% Krystallwasser.

Nach den Versuchen von B. Sagortschew und auch von anderen Autoren[1]) wird das Wasser bei 200° vollständig abgespalten. Meine Versuche können das nur bestätigen. Die Zersetzung des Calciumoxalats beginnt erst bei 430°.

Riga, Analytisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Bemerkung zu der Arbeit von S. Kühnel Hågen[2]): Über die jodometrische Bestimmung von Kupfer in salpetersaurer Lösung.

Von

W. Orlik.

[Eingegangen am 4. Juli 1939.]

Zu der obigen Arbeit[2]) möchte ich folgendes bemerken:

Dem Verfasser ist anscheinend die von mir gemeinschaftlich mit W. Tietze[3]) veröffentlichte Arbeit „Die maßanalytische Bestimmung des Kupfers" nicht bekannt gewesen. Wir haben an dieser Stelle die Titration des Kupfers nach G. Bruhns[4]) ausführlich beschrieben.

Die Gefahr, daß störend wirkende Stickoxyde noch in der zu titrierenden Lösung vorhanden sein können, ist bei unserer Arbeitsweise nicht vorhanden. Löst man das Untersuchungsmaterial in der angegebenen Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure und dampft man, was am schnellsten durch Schwenken des Kolbens über freier Flamme geschehen kann, bis zur beginnenden Krystallisation des Kupfersulfats ein, so ist keine salpetrige Säure mehr vorhanden. Wir empfehlen den Zusatz von Harnstoff in solchen Fällen, in denen ein Vertreiben der

---

[1]) R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie II, 2. Abt., S. 162 (1905). — [2]) Diese Ztschrft. **117**, S. 26 ff (1939). — [3]) Chem. Ztg. **54**, 174 (1930); vgl. diese Ztschrft. **84**, 255 (1931). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **58**, 128 (1919); diese Ztschrft. **59**, 337 (1920).

salpetrigen Säure nicht möglich ist (kohlenstoffhaltige Aschen, Krätzen). Auch rein salpetersaure Lösungen lassen sich einwandfrei titrieren, wenn man nur durch längeres Kochen für ein gründliches Vertreiben der Stickoxyde sorgt. Auch den Zusatz von Natriumpyrophosphat, der auf Bruhns zurückgeht, haben wir bereits bei eisenhaltigen Lösungen empfohlen. Neu ist uns zwecks Verschärfung des Umschlages der Zusatz von Bleinitrat. Die Jodkaliumlösung könnte S. Kühnel Hagen gleich der Rhodanlösung zusetzen, was das Verfahren noch vereinfacht.

Finow/Mark, den 3. Juli 1939.

Laboratorium der Hirsch Kupfer- & Messingwerke A.G.

Über eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung der an Alkali gebundenen Schwefelsäure.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

Albert Krüger.

[Eingegangen am 10. Juli 1939.]

Da meine Arbeiten in letzter Zeit mehrfach durch Krankheit unterbrochen worden sind, möchte ich das, was ich über den oben bezeichneten Gegenstand gefunden habe, schon jetzt mit kurzen Worten bekannt geben, wenn ich auch hoffe, daß ich nach Verlauf einiger Zeit ausführlich darüber berichten kann.

Es wurde gefunden, daß die Umsetzung

$$Na_2SO_4 + BaCO_3 = BaSO_4 + Na_2CO_3$$

vollständig wird, wenn man in eine kalte Lösung von Natriumsulfat, die das Bariumcarbonat als Aufschlämmung enthält, Kohlendioxyd einleitet. Man kann aber auch ohne Mitwirkung von gasförmigem Kohlendioxyd unter bestimmten Bedingungen dasselbe erreichen. Aus Versuchen, die mit bekannten Mengen von Natriumsulfat angestellt worden waren, wurden Filtrate gewonnen und diese mit n-Salzsäure und Methylorange titriert. Die Ergebnisse standen mit den berechneten Zahlen in guter Übereinstimmung.

Bei dieser Gelegenheit soll auch untersucht werden, ob sich der entstehende Niederschlag zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure eignet.

α-Nitro-β-naphthol als Fällungsmittel für Kobalt und Palladium.

Von

C. Mayr und W. Prodinger.

[Eingegangen am 29. Juli 1939.]

Unter diesem Titel veröffentlichte der eine von uns[1]) eine Arbeit, in der α-Nitro-β-naphthol als Fällungsmittel für Kobalt und Palladium verwendet wird. Diese Bestimmungsmethoden wurden von W. Prodinger in sein Buch „Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse“ [2]) aufgenommen. Das zu den Untersuchungen verwendete Präparat wurde von dem einen von uns (Mayr) nach den Angaben von J. Stenhouse und Ch. E. Groves[3]) wiederholt dargestellt; als Kriterium für die Reinheit wurde einzig und allein die Überprüfung des Schmelzpunktes (103°) durchgeführt. Die mit diesem Präparat, dessen Darstellung in der eingangs erwähnten Arbeit genau angegeben ist, ausgeführten zahlreichen Untersuchungen lieferten stets sehr gute Resultate. Auch von anderen Laboratorien, die sich dieses Fällungsverfahrens bedienten, erhielten wir diesbezüglich gute Berichte. Nun erhielten wir durch die freundliche Mitteilung der Firma E. Merck, Darmstadt, die Nachricht, daß das in obiger Weise dargestellte Präparat nicht rein ist, sondern stets noch beträchtliche Mengen von Nitrosonaphthol enthält, durch das die Fällung der genannten Metalle bedingt wird. Reines 1-Nitro-2-naphthol ergibt das vom β-Naphthylamin ausgehende Verfahren von C. Liebermann und P. Jacobson[4]) mit dem gleichen Schmelzpunkt (103°). Dieses von Nitrosoverbindung vollkommen freie Präparat gibt jedoch weder mit Kobalt- noch mit Palladiumsalzen eine Fällung, wie wir uns selbst mit dem uns von der Firma Merck in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellten Produkt überzeugen konnten. Es kommt also für die Fällung des Kobalts und Palladiums in den von C. Mayr in seinen beiden Arbeiten[5]) angeführten praktischen Anwendungen nur das Nitrosonaphthol als Fällungsmittel in Betracht. Auch die diesbezüglichen Angaben in W. Prodingers Buch „Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse“, sind in diesem Sinne abzuändern.

---

[1]) C. Mayr, diese Ztschrft. **98**, 402 (1934). — [2]) Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart (1937). 2. Aufl. 1939. — [3]) Ann. der Chem. **189**, 151 (1877). — [4]) Ann. der Chem. **211**, 36 (1882). — [5]) C. Mayr und F. Feigl, diese Ztschrft. **90**, 15 (1932) und C. Mayr, diese Ztschrft. **98**, 402 (1934).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Barber. H. Schnellenbach. H. Mesech. C. Mahr.

Edelmetalle. Über eine maßanalytische Bestimmung von Silber mit Kaliumjodidlösung, wobei Stärke und CerIII-ammoniumsulfat als Indikator dienen, berichten A. Bloom und W. M. McNabb[1]). Man verdünnt 10 oder 20 *ccm* einer 0,1 n-Silbernitratlösung in einem Becherglas mit Wasser auf 110 *ccm* und setzt etwas Schwefelsäure zu (Säurekonzentration 0,2 n bis 3 n). Dann werden 3 *ccm* einer 0,5%igen Stärkelösung und 0,1 *ccm* einer annähernd 0,1 n-CerIII-ammoniumsulfatlösung zugesetzt. Es ist darauf zu achten, daß das Ansäuern zuerst erfolgt. Dann wird mit Kaliumjodidlösung titriert. Der Endpunkt ist scharf, die Blaugrünfärbung beständig. Blindproben ergaben einen Verbrauch von 0,1 *ccm* Kaliumjodidlösung, bevor eine bleibende Färbung entstand.

A. Wogrinz[2]) gibt eine kritische Betrachtung der Silberprobe nach Gay-Lussac und genaue Ausführungsbestimmungen. Dabei werden die Fehlerquellen eingehend besprochen und die Abänderungen zur Vermeidung der Fehler angegeben.

Eine Reaktion für die volumetrische Bestimmung von Silberchlorid gibt G. A. D. Haslewood[3]) an: Wenn man 4 *ccm* Eisessig zu einer Lösung von 2,5 *mg* Silberchlorid in 1 *ccm* 0,2 n-Thiosulfatlösung zusetzt, bildet sich ein amorpher Niederschlag, der schnell in feinen Nadeln krystallisiert. Der getrocknete Niederschlag enthält Wasser. Der Formel $Na_5Ag_3(S_2O_3)_4.2\,H_2O$ entsprechen Na 12,4%, Ag 35,1%, S_2O_3 48,5%. Gefunden wurden Na 12,3%, Ag 35,0%, S_2O_3 48,0%. Die Mutterlauge enthält ganz geringfügige Mengen Silber. Die Bestimmung ist für reine Lösungen und für Mischungen verwendbar.

Für die Anwendung von Acetylen zur Silberbestimmung aus reiner Silberlösung oder neben Fe, Al, Cr, Mn, Zn, Cd, Ni, Co, Bi, Pb, As, Sn und Sb gibt I. I. Strishewski[4]) eine abgeänderte Vorschrift: 25 *ccm* Lösung, die mindestens 10 *mg* Silber enthalten, werden mit Salpetersäure schwach angesäuert und auf 60° erwärmt. Nach Zufügen von 5 *ccm* 50%iger Weinsäurelösung und 10 *ccm* Ammoniak (D 0,96) wird 15 Min. Acetylen eingeleitet. Der so erhaltene Niederschlag wird mit acetylenhaltigem Wasser gewaschen, in einem Kolben mit 30 *ccm* Salpetersäure (1:3) 10 Min. gekocht und nach Volhard titriert.

Über eine Schnellfällung von Silberhalogenid in Gegenwart von Silbercyanid berichtet R. E. D. Clark[5]). Er verweist auf die Arbeiten von E. V. Zappi und Alice Manini[6]), die den Nachweis nach J. L. Lassaigne[7]) für Cyan durch den Zusatz von Mercuronitrat zum

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 167 (1936). — [2]) Metall u. Erz 34, 100 (1937). — [3]) Journ. Chem. Soc. London 1936, S. 1049. — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) 5, 590 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1986 (1937). — [5]) Journ. Chem. Soc. London, 1936, S. 1050. — [6]) An. Asoc. quim. Argent. 22, 21 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1962 (1934). — [7]) Compt. rend. 16, 387 (1843).

Niederschlag von Silberchlorid und Silbercyanid oder zu Silbercyanid abändern. Der durch Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat erhaltene Niederschlag wird bei Anwesenheit von Cyanid durch Quecksilbernitrat schwarz. Es wurde nun beobachtet, daß sich dieser Niederschlag im Überschuß von Mercuronitrat in der Kälte rasch auflöst, während Silberchlorid, wenn eine Mischung vorliegt, ungelöst bleibt. Dieses Halogenid läßt sich direkt neben Cyanid nach folgender Vorschrift bestimmen. Man fügt Salpetersäure, Silbernitrat- und Mercuronitrat-Lösung (5%ig) zur Probe zu. Nachdem sich der schwarze Niederschlag im Überschuß gelöst hat, bleibt ein weißer Niederschlag zurück, der Halogen anzeigt. Löst sich der ganze Niederschlag, so war nur Cyanid anwesend.

Eine Vorschrift für den Goldnachweis an der Lagerstätte, also eine Feldmethode, geben G. V. Douglas und N. B. Gillis[1]) an.

Eine weitere Feldmethode für die Bestimmung des Goldgehaltes in Erzen schlägt K. Posharitzki[2]) vor.

W. Schtschekin[3]) gibt eine Durchführungsvorschrift für die Anwendung der aktiven Amalgamierung zur Analyse von Platin-Goldschlichen an. Eine vereinfachte Form wird als Feldmethode vorgeschlagen.

J. A. Marenkow, I. I. Blinder und S. M. Freidman[4]) berichten über die Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Cyanschlämmen durch die oft ungleichen Bedingungen.

N. D. Costeanu[5]) gibt eine Arbeit über den Nachweis und die Bestimmung von Gold mit Phosphorwasserstoff und Filtrierpapier bekannt: Bereitung der Versuchslösung: Man löst 25 *mg* reines Gold in Königswasser, löst das erhaltene Goldchlorid in 25 *ccm* Wasser und teilt diese Lösung in fünf gleiche Teile, die je 1 *mg* Gold in 1 *ccm* enthalten. Diese Teile werden, abgesehen vom ersten Teil, verschieden stark mit Wasser verdünnt und zwar der zweite auf 10 *ccm*, der dritte auf 20 *ccm*, der vierte auf 40 *ccm* und der fünfte auf 80 *ccm*, so daß nachstehende Konzentrationen entstehen.

I. 1 *mg*; II. 0,5 *mg*; III. 0,25 *mg*; IV. 0,125 *mg* und V. 0,0625 *mg* Gold in 1 *ccm*. Man kann natürlich, je nach Bedarf, auch andere Konzentrationen wählen.

Zur Herstellung der colorimetrischen Vergleichsstufen werden fünf Streifen in die verschiedenen Lösungen getaucht und in fünf Armen von drei miteinander verbundenen U-Rohren befestigt (Abbildung im Original); dann wird über die noch feuchten Streifen Phosphorwasserstoff geleitet. Das Goldchlorid wird zu amorphem Gold reduziert; dadurch werden die Streifen verschieden stark gefärbt. Der Phosphorwasserstoff wird durch Zugabe von Kalilauge zu Phosphoniumjodid gewonnen. Nach dem

[1]) Canad. Min. metallurg. Bull. Nr. 302, Trans. **40**, 261 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2221 (1937). — [2]) Soviet Gold Min. Ind. (russ.) 1935, Nr. 6, S. 20; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 670 (1937). — [3]) Soviet Gold Min. Ind. (russ.) 1935, Nr. 10, S. 44; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 670 (1937). — [4]) Soviet Gold Min. Ind. (russ.) 1936, Nr. 3, S. 47; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 941 (1937). — [5]) Bull. Soc. Chim. de France [5] **3**, 1527 (1936).

Austritt aus der Apparatur wird das Gas über Cuprochlorid aufgefangen. Zur besseren Unterscheidung werden die erhaltenen Vergleichs-Streifen auf schwarzes Papier geklebt.

Durchführung der Bestimmung: Von der zu untersuchenden Legierung werden 25 *mg* abgefeilt; man übergießt mit Salpetersäure und kocht einige Minuten, um die löslichen Legierungsbestandteile in Lösung zu bringen. Dann wird filtriert und der Rückstand mit Königswasser behandelt; alles Gold wird dabei gelöst und in GoldIII-chlorid übergeführt. Es wird mit Wasser auf 25 *ccm* aufgefüllt, ein Filterstreifen eingetaucht und Phosphorwasserstoff darüber geleitet. Durch Vergleich wird der Goldgehalt in 25 *ccm* festgestellt; man berechnet nun den Goldgehalt von 1000 Teilen Legierung.

K. Bihlmaier[1]) beschreibt die genaue Durchführung der Feingehaltsbestimmung in Goldlegierungen mit verschiedenem Goldgehalt durch die Strichprobe.

Von W. Mankin[2]) liegt ein Versuch zur quantitativen Analyse von Silber-Goldlegierungen durch optische Spektralanalyse vor. Die gefundenen Intensitätsverhältnisse ergeben keinen Zusammenhang mit der relativen Konzentration von Gold und Silber. Chemische Analysen zeigen, daß in manchen Fällen mehr Silber, in anderen wieder mehr Gold verdampft ist.

Eine Untersuchung über die verschiedenen Oberflächeneffekte der Platinmetalle auf Silberperlen bei der Kupellierung wird von E. C. Forbes und F. E. Beamish[3]) mitgeteilt. Untersucht wurden die Systeme Pt-Ag, Pd-Ag, Ir-Ag, Rh-Ag und eine Pt, Pd, Rh, Ir und Au enthaltende Silberlegierung. Das Ergebnis der Untersuchungen ist, daß nur mit der Methode vertraute Analytiker eine annähernd quantitative Bestimmung der Platinmetalle in bestimmten Bereichen vornehmen können.

Eine Untersuchung über die Anwendung von alkoholischer Dimethylglyoximlösung zur Bestimmung von Gold, Platin und Platinmetallen haben S. O. Thompson, F. E. Beamish und M. Scott[4]) angestellt. Als Ergebnis wird mitgeteilt, daß die Fällung von Platin nicht quantitativ ist. Hingegen ist die Fällung von Gold in schwach salzsaurer Lösung unter Kochen quantitativ. Eine kritische Besprechung bekannter Reagenzien für den Mikro- und Halbmikronachweis der Platinmetalle bildet den Schluß der Arbeit.

Über die Titration des zweiwertigen Platins und des dreiwertigen Iridiums bei verschiedener Temperatur in derselben Lösung berichten A. A. Grünberg und B. V. Pticyn[5]). Platin- und Iridiumgemische lassen sich potentiometrisch bei 80° neben-

[1]) Mitt. Forsch.-Inst. Probieramt. Edelmetalle Staatl. Höh. Fachschule Schwäb. Gmünd **10**, 27 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 670 (1937). — [2]) Journ. Proc. Roy. Soc. New South Wales **70**, 95 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 941 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 397 (1937). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 420 (1937). — [5]) Compt. rend. Doklady (russ.) **2** (neue Serie), 17 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2950 (1936).

einander bestimmen. Zuerst wird Tetrachloroplato-Ion $[(PtCl_4)'']$ mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei das Ende der Reaktion durch einen deutlichen Potentialsprung angezeigt wird. Das Iridium wird dann mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung weiter bis zum Auftreten der Irideatfärbung oxydiert und der Überschuß an Kaliumpermanganat bis zum Verschwinden der Irideatfärbung mit einer Lösung von Mohrschem Salz zurücktitriert. H. Barber.

Nickel. Eine Schnellmethode der volumetrischen Nickelbestimmung in Nickelerzen beschreibt N. S. Krupenio[1]). Er schmelzt 1 *g* Nickelerz mit der 10—12fachen Menge Kaliumpyrosulfat und laugt die Schmelze mit 100 *ccm* Wasser, dem 2—3 *ccm* konz. Schwefelsäure zugesetzt worden sind, aus. Nach $^1/_4$stündigem Kochen wird filtriert, das Filtrat mit 5—8 *g* Citronensäure versetzt und erwärmt; man gibt 15 *ccm* einer 1%igen Dimethylglyoximlösung zu und versetzt mit Ammoniak, bis der Geruch nicht mehr verschwindet. Am folgenden Tag wird filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen und in 0,1 n-Salzsäure gelöst, deren Überschuß mit Natronlauge sofort zurücktitriert wird. Die bestimmbare Menge Nickel soll 12—15 *mg* nicht übersteigen.

W. J. Boyer[2]) gibt in einer Übersicht über die bekannten Bestimmungsmöglichkeiten von Nickel in legiertem Stahl der volumetrischen Nickelbestimmung nach Thomas Moore[3]) den Vorzug. Die elektrolytische Bestimmung eignet sich wohl für Schiedsanalysen in hochprozentigem Nickelstahl, ist aber als Kontrollanalyse im Stahlwerk zu langwierig. Die Dimethylglyoxim-Methode beansprucht zwar viel weniger Zeit, verlangt jedoch kleine Einwagen für hochprozentigen Nickelstahl. Außerdem wird die Löslichkeit des Nickel-Dimethylglyoxims meist unterschätzt. Die Cyanid-Titration von Moore ist sehr schnell in der Ausführung, jedoch nicht vollständig befriedigend, wenn der Endpunkt visuell bestimmt wird.

Der Verfasser beschloß deshalb die Anwendung der photoelektrischen Zelle als Indikator zur exakten Titration des Nickels nach Moore. Die Apparatur zur photometrischen Titration wird im Original eingehend geschildert. Die besten Titrationsbedingungen wurden experimentell festgelegt. Die zuverlässigsten Ergebnisse wurden bei einer Titrationstemperatur von 30° und einem Ammoniaküberschuß von 5 *ccm* n-Ammoniak in 500 *ccm* neutralisierter Lösung erzielt. Störungen verursachen Kupfer, Kobalt und große Mengen Chrom. Kupfer und Kobalt werden mittitriert und große Mengen Chrom stören durch ihre Eigenfärbung und können außerdem bei der Ammoniakzugabe nur durch beträchtliche Mengen Citratlösung im Verein mit viel Ammoniumchlorid in Lösung gehalten werden. Bei hochprozentigen Chromverbindungen soll deshalb die Einwage so klein gewählt werden, daß nicht mehr als 0,1 *g* Chrom anwesend ist.

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 239 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3366 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 175 (1938). — [3]) Chem. News **72**, 92 (1895); vgl. auch diese Ztschrft. **48**, 778 (1909); **61**, 457 (1922); **69**, 233 (1926).

Verglichen mit der elektrolytischen Bestimmung des Nickels war die Übereinstimmung mit der photometrischen Titration eine sehr befriedigende. Die Dimethylglyoxim-Methode ergab etwas niedrigere Werte, was an Hand von Experimenten auf die Löslichkeit des Nickel-Dimethylglyoxims zurückgeführt werden konnte. Die photometrische Nickeltitration erlaubt eine Nickelbestimmung im Stahl in 35—40 Min. bei einer Genauigkeit von 0,1%. Hochprozentige Chromstähle beanspruchen mehr Zeit wegen ihrer schweren Löslichkeit. H. Schnellenbach.

Quecksilber. Die Bestimmung des Quecksilbers mit Ameisensäure behandelt L. Spitzer[1]). Seine quantitative Bestimmungsmethode beruht auf der bekannten Reduktion von Quecksilbersalzen mit Ameisensäure.

A. Martini[2]) berichtet über mikrochemische Reaktionen des Mercuro-Ions. Durch die von S. Augusti[3]) beschriebenen Fällungsreaktionen des Mercuro-Ions mit Alkalikobaltrhodanid, $K_2[Co(CNS)_4]$ bzw. $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$, konnte der Verfasser bei mikroskopischer Beobachtung der Krystallformen keine charakteristischen Unterschiede zwischen Mercuro- und Mercuri-Ionen feststellen, da beide Kationen die gleichen blaugrünen Krystalle bildeten. Doch gelang es ihm, die durch Augusti erzielte Erfassungsgrenze von 6 γ Hg auf 0,01 γ Hg herabzusetzen, wenn der auf dem Objektträger zur Trockne eingedunstete Probetropfen in Kollodium eingeschlossen und erst dann das Reagens zugesetzt wurde.

Bei der Nachprüfung des Verhaltens von Mercuro- und Mercurisalzen gegenüber Kaliumzinkrhodanid ergab sich auch hier kein Unterscheidungsmerkmal für die beiden Kationen und es wurde durch die Kollodiumtechnik hier nur eine Erfassungsgrenze von etwa 10 γ Hg erreicht.

Als ein speziell für Mercurosalze empfehlenswertes Reagens wurde die Pikrolonsäure untersucht. Benutzt wurde eine Lösung von 0,1 g Pikrolonsäure, 8 g Alkohol und 7 g destilliertem Wasser, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde. Es wurde eine Erfassungsgrenze von 0,01 γ Hg (als Mercuro-Ion) erreicht. Mercuriverbindungen ergaben mit dem Reagens keinen Niederschlag, so daß bei einem Mischungsverhältnis 1:1000 der beiden Kationen unter Anwendung der Kollodiumtechnik das Mercuro-Ion noch erkannt werden konnte. Bei Anwesenheit störender Metalle, wie Calcium, Blei, Kupfer und Alkalimetalle, die mit Pikrolonsäure ebenfalls weiße Niederschläge bilden, werden Quecksilber und Blei zunächst mit Salzsäure als Chloride auf dem Objektträger abgeschieden; diese werden gewaschen und in verdünnter Salpetersäure gelöst. Blei wird als Sulfat gefällt, bei Gegenwart des Bleisulfats das Mercuro-Ion mit Pikrolonsäure abgeschieden und durch seine charakteristische Krystallform nachgewiesen. Silbersalze werden durch Pikrolonsäure nicht gefällt. H. Schnellenbach.

[1]) Annali Chim. Appl. **27**, 566 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3242 (1938). — [2]) Mikrochim. Acta **2**, 296 (1937). — [3]) Gazz. chim. ital. **64**, **33**, 169, 324 (1934); vgl. diese Ztschrft. **104**, 285, 286 (1936).

Arsen. S. Torrance[1]) berichtet über die elektrolytische Abscheidung und Bestimmung von Arsen, dessen quantitative Abscheidung als Metall bisher viele Schwierigkeiten gemacht hat. Arsen kann aus salpetersauren und schwefelsauren Lösungen weder der Arsenate noch der Arsenite elektrolytisch abgeschieden werden, doch ist eine Elektrolyse in stark salzsaurer Lösung des Arsenits möglich, die unter gewöhnlichen Umständen jedoch nicht quantitativ ist. Das Kathodenpotential muß dabei sorgfältigst überwacht werden und darf nicht zu hoch steigen, da schon die geringste Menge von in Freiheit gesetztem Wasserstoff unmittelbar das Arsen zu gasförmigem Arsenwasserstoff reduziert. Arsen wird dabei im Verein mit Antimon und Zinn abgeschieden. S. Torrance stellte schon in einer früheren Arbeit[2]) fest, daß die Abscheidung des Arsens aus stark salzsaurer Lösung bei Anwesenheit von Kupfer quantitativ werden kann, wobei allerdings das Kupfer ebenfalls abgeschieden wird. Auf Grund dieser Feststellung wurde eine Methode zur quantitativen elektrolytischen Bestimmung des Arsens ausgearbeitet.

Da die Probe von H. Reinsch, über deren Mechanismus B. S. Evans[3]) wichtige Angaben gemacht hat, auf der gleichen Erscheinung beruht, wurde als Einleitung zur geplanten Untersuchung eine Nachprüfung dieser Probe in den verschiedensten Säuremedien unter Wechsel von Konzentration und Temperatur ausgeführt. Die Prüfung verlief positiv in n- bis 2 n-salzsaurer Lösung von arseniger Säure bei einer Temperatur von 50°, in einer Lösung von Arsenaten jedoch erst nach einer Kochzeit von 5 Min. Nachdem weiterhin experimentell bestätigt worden war, daß die Elektrolyse von arseniger Säure in salzsaurer Lösung ohne Kupferzusatz unvollständig verlief (es wurden nur 18% der elektrolysierbaren Menge abgeschieden), wurde die Elektrolyse unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

Eine Standardlösung dreiwertigen Arsens wurde durch Lösen von Arsentrioxyd in 5%iger Salzsäure hergestellt. Zu einem Teil der Lösung, der 5 *mg* Arsen enthielt, wurden 15 *ccm* Salzsäure (D 1,16) gegeben; nun wurde auf 150 *ccm* verdünnt, 1 *g* Hydrazinchlorid hinzugefügt, um einen Säureangriff auf die Anode zu verhindern, und schließlich mit 25 *ccm* einer 1% Kupfer enthaltenden Kupfersulfatlösung versetzt. Die Mischung wurde 15—20 Min. bei 50° C zwischen Platinnetzelektroden elektrolysiert. Das Hilfskathodenpotential wurde durch eine gesättigte Kalomel-Elektrode in allen Teilen auf 0,4 Volt festgehalten. Die anfängliche Stromstärke stieg auf ungefähr 4 Amp., fiel aber schnell innerhalb 10 Min. auf ungefähr 0,1 Amp., bei welchem Minimum die Elektrolyse noch weitere 5 Min. fortgesetzt wurde. Dann wurde die Flüssigkeit vom Rand des Hilfselektrodengefäßes zum Hauptelektrolyten gespült und die Abscheidung noch weitere 5 Min. fortgesetzt. Das gesamte Kupfer und Arsen wurden auf diese Weise gemeinsam niedergeschlagen. Zur Bestätigung löste man die gewogene Abscheidung in einer Mischung von 5 *ccm*

[1]) Analyst **63**, 104 (1938). — [2]) Analyst **62**, 719 (1937); vgl. diese Ztschrft. **117**, 197 (1939). — [3]) Analyst **48**, 357, 417 (1923); vgl. diese Ztschrft. **65**, 146 (1924/25).

Schwefelsäure (D 1,82), 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) und 10 *ccm* Wasser, kochte die nitrosen Gase weg, verdünnte auf 150 *ccm*, fügte 1 *g* Hydrazinsulfat hinzu und elektrolysierte 20 Min. bei 50° C mit einem Hilfskathodenpotential von 0,4 Volt. Auf diese Weise wurde nur Kupfer abgeschieden; das Gewicht der Abscheidung entsprach der zugesetzten Menge Kupfersulfat. Die Gewichtsdifferenz zwischen beiden Abscheidungen aber war gleich der zugesetzten Menge Arsen. Die Arsenabscheidung blieb bei der angegebenen Menge Kupfersulfatlösung quantitativ bis zu einer Menge von 50 *mg*. Bei höheren Arsengehalten mußte vorher entsprechend mehr Kupfersulfatlösung zugesetzt werden.

Um das Verhalten von Arsenaten bei dieser Elektrolyse zu erforschen, wurde eine Standardlösung von fünfwertigem Arsen durch Lösen von wasserfreiem Natriumarsenat in Wasser hergestellt. Ein aliquoter Teil wurde in der beschriebenen Weise in 10%iger salzsaurer Lösung mit Kupferzusatz elektrolysiert. Da sich alles Kupfer, doch kein Arsen abschied, wurde ein weiterer aliquoter Teil eben mit Schwefelsäure angesäuert und durch Kochen mit 5 *ccm* einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure in 5—10 Min. das fünfwertige Arsen zu dreiwertigem reduziert. Bei der Elektrolyse dieser Lösung in der beschriebenen Weise nach Zusatz von Salzsäure, Kupfer und Hydrazinchlorid war die elektrolytische Abscheidung des Arsens quantitativ. Die angestellten Untersuchungen sind im Original durch eine Reihe von Analysenergebnissen erhärtet.

Einen Versuch, kleine Mengen Arsen nach Überführung in Arsenwasserstoff durch die dadurch bedingte Reduktion von Silbernitratlösung quantitativ zu erfassen, unternehmen J. H. Křepelka und J. Fanta[1]). Die Bildung des Arsenwasserstoffs erfolgte wie gewöhnlich durch Reduktion mittels Wasserstoffs (aus Zink und Salzsäure). Absorbiert wurde der Arsenwasserstoff in neutraler, saurer und ammoniakalischer Silbernitratlösung. Leider mußte festgestellt werden, daß alle Silbernitratlösungen bereits vom Wasserstoff reduziert wurden, wobei die Reduktion am langsamsten in der ammoniakalischen und am schnellsten in der sauren Silbernitratlösung erfolgte. Auch war die durch Wasserstoff ausgeschiedene Menge Silber von der Konzentration der Lösung und der Einwirkungsdauer des Wasserstoffs abhängig. Eine weitere Fehlerquelle war die teilweise Okklusion des Arsenwasserstoffs durch das ausgeschiedene Silber. Wenn man die Werte unter Berücksichtigung der reduzierenden Wirkung des Wasserstoffs korrigierte, wurden 90 bis 101,5% der ursprünglich vorhandenen Arsenmenge wiedergefunden.

Bei der Titrationstechnik von Arseniklösungen legt W. F. Gussew[2]) besonderen Wert auf die Herstellung einer längere Zeit haltbaren Stärkelösung. Er sättigt 250 *ccm* destilliertes Wasser mit Natriumchlorid und gibt zur gesättigten Lösung 40 *ccm* einer 80%igen Essigsäure und 1,5 *g* Stärke. Die Lösung wird 2—3 Min. gekocht, filtriert und in dunklen Gefäßen aufbewahrt. Die Titration der arsenigen Säure erfolgt

[1]) Chem. Listy Vedu Prumysl **31**, 153 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1168 (1938). — [2]) Laboratoriumspraxis (russ.) **12**, Nr. 9, S. 15 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3083 (1938).

wie üblich mit 0,1 n-Jodlösung, die Rücktitration mit Natriumthiosulfatlösung, deren Titer mit Kaliumbichromatlösung (Fixanal de Haën) eingestellt wird. H. Schnellenbach.

Über eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Alkali, die wohl als solche keinen praktischen Wert, aber einige interessante Anwendungsmöglichkeiten besitzt, berichtet G. Stanley Smith[1]). Die Alkalihydroxyd- oder -carbonatlösung wird mit 2—3 *ccm* reinem Benzol[2]) und einem Überschuß von sublimiertem Jod versetzt und am Rückflußkühler zum leichten Sieden erhitzt, bis die nach der Gleichung

$$6\,NaOH + 3\,J_2 = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O$$

erfolgende Reaktion beendet ist. Der Umsatz ist quantitativ: bei einer Natriumhydroxydlösung[3]) nach 20 Min., bei Natriumcarbonat[3]) nach 2½ Stdn., bei Natriumbicarbonat[3]), Bariumhydroxyd[3]) und frisch gefälltem Bariumcarbonat[4]) nach 3 Stdn.

Nach Vertreibung des überschüssigen Jods wird die zurückbleibende Lösung abgekühlt und das Jodat nach Zugabe von Kaliumjodid und verdünnter Schwefelsäure mit Thiosulfat bestimmt. 1 Äquivalent des verbrauchten Thiosulfats entspricht 1 Äquivalent der zu bestimmenden Alkalimenge. Die Methode gestattet somit einen direkten Vergleich zwischen einer Alkali- und einer Thiosulfat-Maßlösung[5]).

Ferner verweist der Verfasser auf die Möglichkeit, Jod-Maßlösungen mittels festen Natriumcarbonats einzustellen.

Eine Verwendung des Natriumcarbonats zur Einstellung von Silbernitratlösungen, wofür die genauen Arbeitsbedingungen mitgeteilt werden, dürfte zu umständlich und mit zu großen Fehlerquellen behaftet sein und deshalb kein praktisches Interesse haben.

Da die Vertreibung des Jods in der anfangs beschriebenen Methode bisweilen ½ Stde. in Anspruch nimmt, schlägt der Verfasser zur Abkürzung des Verfahrens vor, das überschüssige Jod durch Phenol zu binden. Die alkalische Lösung wird wie bisher am Rückflußkühler mit überschüssigem Jod erhitzt, nach Beendigung der Umsetzung abgekühlt und mit 5 *ccm* einer 5%igen Phenollösung und unter Schütteln mit so viel 0,1 n-Natriumcarbonatlösung versetzt, bis die Jodfarbe verschwunden ist. Dann wird in der üblichen Weise mit Thiosulfat titriert.

Gute Resultate wurden erzielt mit Natriumhydroxyd- und Natriumcarbonat-, ferner mit Natriumaluminat- und Natriumsilicat-Lösungen. Bei Natriumborat versagt die Methode. H. Mesech.

Zur Schnellbestimmung der Kieselsäure in Tonerde mischen K. A. Wassiljew und B. A. Faktorowitsch[6]) den pulverisierten Ton mit Zuckerkohle und Natriumsuperoxyd und schließen durch Anzünden des Gemenges auf. Nach dem Lösen, Filtrieren und Neutralisieren versetzen sie mit Ammoniummolybdatlösung und colorimetrieren in der üblichen Weise gegen eine Standardlösung. C. Mahr.

[1]) Analyst **62**, 590 (1937). — [2]) Um das Entweichen des Jods zu verhindern. — [3]) 25 *ccm* einer 0,1 n-Lösung. — [4]) 25 *ccm* einer 0,1-Bariumhydroxydlösung mit überschüssigem Kohlendioxyd gefällt. — [5]) Vgl. auch I. M. Kolthoff, „Volumetric Analysis", II, S. 148, Fußnote (1929). — [6]) Light Metals (russ.) **6**, 31 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I. 3241 (1938).

Fluor. Nach C. F. Miller[1]) läßt sich Fluor in schwach salz- oder essigsaurer Lösung leicht als komplexes Benzidin-Quecksilber-fluorid·der Formel

$$HF(H_2NC_6H_4\text{-}C_6H_4NH_2HF)_2HgF_2$$

fällen[2]), wenn seine Menge mehr als 0,04 *mg* in 10 *ccm* beträgt und störende Sulfate, Phosphate oder Oxydationsmittel abwesend sind. Als Fällungsflüssigkeit verwendet man eine Lösung von 1,84 *g* Benzidin in 500 *ccm* Eisessig, die mit 500 *ccm* 0,02 n-Quecksilbersuccinimidlösung versetzt ist. Die vorher mit Natronlauge neutralisierte und dann mit Essigsäure schwach angesäuerte Analysenlösung wird bei 50° mit einem Überschuß der Reagenslösung versetzt und 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure oder im Vakuum bei 50° getrocknet.

I. P. Alimarin[3]) weist darauf hin, daß bei der Fluorbestimmung in Gesteinen auf colorimetrischem Wege mittels Wasserstoffperoxyds und Titansulfats die Übereinstimmung der Acidität von Probe- und Vergleichslösung wichtig ist. Er schlägt daher vor, die Lösung der Carbonatschmelze unter Anwendung von para-Nitrophenol als Indikator zu neutralisieren. Ferner werden in der Arbeit neue Kurven zur colorimetrischen Fluorbestimmung veröffentlicht.

Für die Bestimmung des Fluors mittels Destillation sind die Untersuchungen von D. Dahle und H. J. Wichmann[4]) wichtig, aus denen hervorgeht, daß die Destillationsgeschwindigkeit herabgesetzt wird durch Zusatz von löslichen Salzen und nichtflüchtigen Säuren zu der überchlor- oder phosphorsauren Lösung im Destillationskolben. Selbstverständlich wirken niedrige Destillationstemperatur und großes Flüssigkeitsvolumen in gleichem Sinn. Zur Titration des Fluors mittels Thoriumnitratlösung und Natriumalizarinsulfonats als Indikator verwendeten Willard und Winter eine 48%ige alkoholische Lösung. Nach einer neuen Arbeit von R. J. Rowley und H. V. Churchill[5]) ist es jedoch viel vorteilhafter, in rein wäßriger Lösung zu arbeiten. Die Methode wird dadurch auch für mehr als 20 *mg* bis zu 50 *mg* Fluor anwendbar und der Umschlag im Endpunkt deutlicher. Voraussetzung ist allerdings ein bestimmter p_H-Wert der zu titrierenden Lösung, die durch halbneutralisierte Monochloressigsäure auf einen p_H-Wert von 2,9—3,1 gebracht werden muß. Die Pufferlösung bereitet man sich durch Auflösen von 9,448 *g* Monochloressigsäure und 2,00 *g* Natriumhydroxyd in 100 *ccm* Wasser. Zu 100 *ccm* der Fluoridlösung fügt man 8 Tropfen einer 0,05%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Alizarinsulfosäure, neutralisiert dann die Lösung so weit, daß sie gerade noch eben sauer und die Rosafarbe verschwunden ist, setzt nun 1 *ccm* der Pufferlösung hinzu und titriert mit 0,1 n-Thorium-

[1]) Chemist-Analyst **26**, 35 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2873 (1937). — [2]) Diese Verbindung wurde schon von C. Pertusi [vgl. diese Ztschrft. **88**, 55 (1932)] für den Quecksilbernachweis vorgeschlagen. — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1440 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1236 (1937). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **20**, 297 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3203 (1937). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**. 551 (1937).

nitratlösung bis zur bleibenden Rötlichfärbung. Die Thoriumnitratlösung wird gegen eine Fluormenge eingestellt, die aus 100%igem natürlichen Kryolith oder Flußspat destilliert worden ist. Die in den Beleganalysen angegebenen Werte schwanken etwa um $\pm$ 0,5%. C. Mahr.

Phosphor und Phosphate. Für die Bestimmung des hellroten Phosphors in käuflichem roten Phosphor verwendet A. A. Korinfski[1]) die Reduktion, die Kupfer in Kupfersulfatlösung beim Erhitzen durch die hellrote Phosphormodifikation erfährt. Durch 1 Gramm-Atom Phosphor sollen 2 Gramm-Atome Kupfer gefällt werden. Die Methode ist nicht sehr genau, zumal Kupfer unter den genannten Bedingungen auch durch weißen Phosphor abgeschieden wird. Dessen Menge muß daher besonders bestimmt und von dem oben erhaltenen Resultat abgezogen werden.

Über eine indirekte volumetrische Methode zur Bestimmung des Phosphors in reinen Phosphaten berichten N. Birnbaum und G. H. Walden[2]). Hierfür werden folgende Lösungen benötigt:

I. Eine Cerisulfat-Maßlösung. II. Das Fällungsreagens. a) 100 *g* Ammoniumheptamolybdat in 400 *ccm* Wasser und 80 *ccm* Ammoniumhydroxyd. b) 400 *ccm* 12 m-Salzsäure und 600 *ccm* Wasser. III. Saure Ammoniumsulfatlösung: 25 *ccm* 18 m-Schwefelsäure, 15 *ccm* 15 m-Ammoniumhydroxyd und 960 *ccm* Wasser.

Die Phosphatlösung[3]) wird auf etwa 100 *ccm* verdünnt und mit 5 *g* Ammoniumchlorid[4]) und dem Molybdatreagens (15 *ccm* von Lösung II a zu 30 *ccm* von Lösung II b gegeben) versetzt und geschüttelt. Nach 1—3stündigem Stehen wird die Lösung durch ein Glasfrittenfilter abfiltriert. Der Niederschlag wird durch Dekantation mit 25 *ccm*-Anteilen der sauren Ammoniumsulfatlösung gewaschen und in 2 m-Natriumhydroxydlösung wieder gelöst[5]). Die etwa 50 *ccm* einnehmende Lösung wird mit 12 m-Salzsäure neutralisiert und darüber hinaus in bezug auf diese Säure 2 molar gemacht. Nach Zufügen von 3 *ccm* Phosphorsäure (D 1,689) wird das Molybdän durch die Silberreduktormethode[6]) bestimmt.

Bei Gegenwart großer Mengen von Eisen wird die Methode etwas modifiziert. 1. Die Lösung, die das Phosphat und das Eisen enthält, wird vor der Fällung des Phosphors mit 3 *ccm* 12 m-Salzsäure versetzt. 2. Die Lösung des gelben Niederschlages wird vor dem Ansäuern durch das Glasfrittenfilter geschickt.

Die verwendeten Molybdatlösungen dürfen nicht älter als 4 Wochen sein, da durch das Alkali des Molybdatreagenses etwas Kieselsäure aus dem Glase der Flasche herausgelöst wird, die später beim Ansäuern als Ammoniumsilicomolybdat ausfällt.

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 762 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2217 (1937). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 66 (1938). — [3]) Die von den Verfassern verwendeten Lösungen enthielten ungefähr 6 *mg* Phosphor. — [4]) Ammoniumnitrat stört bei der Molybdänbestimmung. Vgl. N. Birnbaum und G. H. Walden, Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 64 (1938). — [5]) Bei Verwendung von Ammoniak erschien der gelbe Niederschlag beim Ansäuern mit Salzsäure wieder. — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 64 (1938).

Zur Bestimmung von primärem Calciumphosphat in Gemischen von Calciumorthophosphaten titriert man nach H. V. Tartar, Isabel S. Colman und Luella L. Kretchmar[1]) mit so viel 0,2 n-Natronlauge, daß die Lösung den p_H-Wert 5,15 besitzt. Das primäre Calciumphosphat wird dabei nach der Gleichung

$$Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O + NaOH = CaHPO_4 . 2\,H_2O + NaH_2PO_4$$

in das sekundäre Salz übergeführt. Der p_H-Wert kann auf elektrometrischem oder colorimetrischem Wege ermittelt werden.

Enthält die Substanz kein tertiäres Calciumphosphat, so wird 1 *g* der zu untersuchenden Probe in das Gefäß, in dem sich die Wasserstoffelektrode befindet, gebracht. 7 *ccm* Wasser werden hinzugefügt. Die Lösung wird, wie oben angegeben, mit Natronlauge titriert.

Der Gehalt an primärem Calciumphosphat [$Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$] ergibt sich wie folgt: Besteht die Probe zu 100% aus primärem Salz, so werden zur Titration von 1 *g* 20 *ccm* Lauge benötigt. Bei Gemischen erhält man den Prozentsatz an primärem Calciumphosphat aus dem Verhältnis der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter zu 20. Infolge der durch die 7 *ccm* Wasser bewirkten Verdünnung wird mit abnehmendem Gehalt an primärem Phosphat der Endpunkt der Titration zu früh erreicht. Zur Ausschaltung dieses Fehlers wird eine empirisch ermittelte Korrektur zugefügt, die aus der Tabelle I bzw. einer danach zu zeichnenden Kurve zu entnehmen ist.

Tabelle I.

Fehler bei der Titration von 1 *g* Phosphat.

$Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$ titriert *g*	$Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$ zugegen %	$Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$ berechnet aus der Titration %	Fehler für 1 *g* %
1,0000	100	100,00	0,00
0,5000	50	49,80	0,20
0,2500	25	24,70	0,30
0,1000	10	9,53	0,47
0,0500	5	4,39	0,61
0,0200	2	1,01	0,99

Bei Gegenwart von tertiärem Calciumphosphat wird folgende Methode von den Verfassern vorgeschlagen: Zu 1 *g* der sehr fein gepulverten Substanz werden im Titrationsgefäß 7 *ccm* Wasser hinzugefügt. Dann wird langsam mit Natronlauge titriert, bis die Lösung einen p_H-Wert von 5,15 besitzt. Das Gefäß wird gesäubert und mit 7 *ccm* Wasser, der soeben ermittelten Menge Natronlauge und darüber hinaus mit einem Überschuß von 0,5 *ccm* Lauge beschickt. Diese alkalische Lösung wird nochmals mit 1 *g* der Substanz versetzt und mehrere Minuten kräftig geschüttelt. Das Schütteln wird so lange wiederholt, bis der Potentiometerausschlag kon-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 384 (1937).

stant bleibt. Mit Hilfe des ermittelten p_H-Wertes und einer Kurve, die nach Tabelle II gezeichnet werden kann, wird der Prozentsatz an primärem Calciumphosphat berechnet.

Tabelle II.

ccm 0,2 n-Natronlauge	pH	*ccm* 0,2 n-Natronlauge	pH
15	3,63	20,5	5,46
17	3,92	21	5,68
18	4,11	21,5	5,79
18,5	4,30	22	5,91
19	4,56	22,5	5,97
19,5	4,83	23,5	6,11
20	5,15	25,5	6,37

In einer Arbeit über die Fehlerquellen bei der Phosphorbestimmung diskutiert I. P. Sawjalow[1]) eine frühere Untersuchung von A. Milowidowa und S. Glasunowa[2]) über Fehlerquellen bei der Phosphorbestimmung in Gußeisen und Stählen. In dieser Arbeit waren für die Bestimmung des Phosphors je nach seiner Menge zwei Faktoren vorgeschlagen worden. An Hand eigener Untersuchungsdaten weist der Verfasser nach, daß man mit einem Faktor auskommt.

Zur Bestimmung des Phosphors in Ölen wird nach P. Goodloe[3]) etwa 1 *g* des Öls in einem Tiegel mit der gleichen Menge Zinkoxyd überschichtet und verascht. Den Rückstand löst man in Wasser und 10 *ccm* 10 n-Schwefelsäure unter Erwärmen und füllt auf 250 *ccm* auf. 25 *ccm* hiervon werden auf etwa 50 *ccm* verdünnt und tropfenweise mit 20% Natriumcarbonatlösung versetzt, bis eine Trübung auftritt. Das ausgefallene Zinkhydroxyd wird durch 10 n-Schwefelsäure gerade wieder in Lösung gebracht. Nun gibt man weitere 10 *ccm* 10 n-Schwefelsäure und 10 *ccm* Molybdatreagens[4]) hinzu. Unter Umschütteln setzt man schließlich 5 *ccm* verdünnte Stannochloridlösung[5]) hinzu und füllt auf 100 *ccm* auf. Die so entstandene blaue Lösung wird genau 10 Min. nach Zusatz der Stannochloridlösung photometriert[6]).

Aus dem beobachteten Skalenteil und der Einwage kann der Phosphor-Gehalt mittels einer Gleichung berechnet werden, die durch

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1037 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 948 (1938). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 866 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3317 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 527 (1937); vgl. ferner B. W. Howk und E. E. DeTurk, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 111 (1932); vgl. diese Ztschrft. **95**, 299 (1933). — [4]) 64 *g* Ammoniumheptamolybdat und 500 *ccm* 10 n-Schwefelsäure auf 1 *l* Lösung. — [5]) 5 *g* Stannochlorid ($SnCl_2 . 2 H_2O$) werden in 25 *ccm* konz. Salzsäure gelöst; hiervon wird 1 *ccm* auf 100 *ccm* verdünnt. — [6]) Betreffs des Colorimeters siehe B. W. Story und V. A. Kalichevsky, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 214 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 348 (1934).

Eichung des Colorimeters mit Phosphat-Maßlösungen empirisch ermittelt wird.

Die Durchführung einer Analyse erfordert 1 Stde. Zeit. Hält man den Phosphorgehalt der Einwage zwischen 0,005 und 0,04 *mg*, so läßt sich eine Genauigkeit von 0,001% erreichen. Dreiwertiges Eisen stört bei der colorimetrischen Bestimmung. Bei Gegenwart von mehr als 0,2 *mg* muß es durch Natriumbisulfit vor Zugabe des Molybdatreagenses reduziert werden[1]). H. Mesech.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

Edith Nadler.

1. Elementaranalyse.

Elementaranalyse. Über die Durchführung der schnellen organischen Elementaranalyse teilt A. Simon[2]) seine Erfahrungen mit. Es wird Chromasbest als Katalysator zur Verbesserung der organischen Elementaranalyse bzw. der klassischen Heizwertbestimmung vorgeschlagen; sowohl Leicht- als auch Schweröle können so in Serie ohne Explosionsgefahr in 3—7 Min. verbrannt werden. Die Verbrennung erfolgt im elektrischen Ofen bei 940—980°; das Verbrennungsrohr ist ein Quarzrohr, das mit Platinwolle und Kupfergaze beschickt wird. Die Einwage beläuft sich auf 150—200 *mg*. Der Sauerstoffstrom muß mit Kalilauge und Schwefelsäure gewaschen werden. Das Absorptionssystem besteht aus drei mit Schwefelsäure-Bimsstein und aus zwei mit Kalilauge gefüllten U-Röhren. Die Dauer der Bestimmung beträgt 25—45 Min., die Genauigkeit ungefähr 0,28% bzw. 5—8 cal.

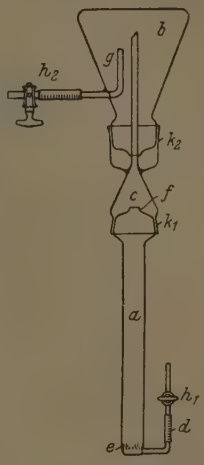

Abb. 36.

a = Absorptionsrohr
b = Saugkolben
c = Trichter
d = Einleitungsrohr
e = Siebplatte aus feinem, gesintertem Glas
f = Filter
g = Ausspritzrohr des Kolbens
h_1, h_2 = Glashähne
k_1, k_2 = Schliffverbindungen

Eine Apparatur zur Bestimmung des Kohlenstoffes nach dem Baritverfahren beschreibt P. Dickens[3]). Die für die Genauigkeit der Bestimmungsmethode (die Bestimmung des Kohlenstoffes erfolgt durch Auffangen des bei der Verbrennung gebildeten Kohlendioxyds in Baritlauge; das ausgeschiedene Bariumcarbonat wird in Salzsäure gelöst und das Barium in das Sulfat übergeführt) notwendige Ausschaltung des Kohlendioxyds der Luft wird durch eine neu konstruierte Apparatur erreicht (Abb. 36). Das Kohlendioxyd tritt durch ein Gaszuleitungsrohr (d) knapp unter einer Siebplatte (e)

[1]) Vgl. hierzu Ch. Zinzadze, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 227 (1935); vgl. diese Ztschrft. **106**, 284 (1936). — [2]) Chim. et Ind. 14. Congr. Paris, Commun. S. 87 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 5015 (1936). — [3]) Chem. Fabrik **1**, 293 (1928).

in ein Absorptionsrohr (a) ein und durchperlt eine bestimmte Menge Baritlauge. Das Absorptionsrohr ist durch einen Schliff (k_1) mit einem Trichter (c), in den man ein Blaubandfilter einlegt, verbunden. Diese Anordnung erlaubt strengste Ausschaltung der Luft; man arbeitet im Sauerstoffstrom und filtriert sofort nach beendeter Verbrennung durch Kippen der Apparatur um 180° den gebildeten Bariumcarbonatniederschlag in Sauerstoffatmosphäre ab. Die Bestimmung der Kohlensäure kann sowohl durch Überführung des gebildeten Bariumcarbonats in Bariumsulfat, als auch durch Titration der überschüssigen Baritlauge erfolgen. Die Anwendung der Methode auf die Bestimmung kleiner Mengen Kohlenstoff im Eisen wird beschrieben.

Über die direkte Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen, die Schwefel enthalten, nach der Methode von ter Meulen haben W. W. Russell und M. E. Marks[1]) gearbeitet. Die zur Verwendung gelangende Apparatur ist bereits in früheren Arbeiten beschrieben worden[2]) und hat nur kleine Abänderungen erfahren. Die Sicherheitsröhrchen werden mit Mineralöl gefüllt; der elektrolytisch dargestellte Wasserstoff wird mit Chlorcalcium und „Drierite" getrocknet, der Sauerstoff mit Platinasbest oder Nickel entfernt. Die zum Cracken verwendete Oberfläche wird mittels elektrischen Ofens geheizt. Die Herstellung des Nickelkatalysators erfolgt in folgender Weise: Gepulverter Quarz bestimmter Feinheit wird mit 5% seines Gewichtes an Nickel als Nickelhexahydrat gemischt und mit 0,1% des Quarzgewichtes an Thorium in Form von Thoriumnitrat versetzt und in so viel heißem Wasser gelöst, daß der Quarz bedeckt ist. Es wird über der Bunsenflamme bis zur Umwandlung des Nickelnitrates in Nickeloxyd eingedampft. Das Rohr wird nun mit 20 *g* des Katalysators gefüllt und bei 500° reduziert. Auch der Arbeitsgang ist derselbe; der Katalysator wird auf 350° erhitzt, der Wasserstoffstrom hat eine Geschwindigkeit von 40 *ccm* je Minute. Die erhaltenen Blindwerte betragen 0,5—1 *mg* je Stunde. Der Verfasser diskutiert das unterschiedliche Verhalten aliphatischer und aromatischer Körper und die daher jeweils notwendigen Abänderungen in der Arbeitsweise.

Über die Elementaranalyse der Mineralbrennstoffe und der organischen Stoffe berichtet N. F. Russanewitsch[3]). Er schlägt eine neue Füllung des Verbrennungsrohres vor, die bessere Analysenresultate ermöglichen soll und die Lebensdauer des Rohres erhöht. Es wird Kupferoxyd, Kobaltoxyd oder Platin auf stückiges, feuerfestes, poröses Material (Schamotte, schwach gebranntes Porzellan usw.) niedergeschlagen. Nähere Hinweise sind nicht angegeben.

Über die Aufbewahrung von Kohlendioxyd aus Trockeneis für Dumas-Bestimmungen berichten W. H. Hamill und J. A. Alicino[4]). Es wird eine Vorrichtung beschrieben, die gestattet, luftfreies

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 453 (1936). — [2]) W. W. Russell und J. W. Fulton, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 384 (1933); vgl. diese Ztschrft. 106, 300 (1936). — [3]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) 6, 520 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 2066 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 290 (1937).

Kohlendioxyd längere Zeit aufzubewahren (siehe Abb. 37). Zwei große, übereinander liegende Ballons sind untereinander verbunden; außerdem hat jeder Ballon eine Zuleitung von außen. Die untere Flasche wird mit Wasser gefüllt; dieses wird so lange von Kohlendioxyd durchströmt, bis das Wasser luftfrei ist. Dann wird durch Kohlendioxyd, das aus Trockeneis gewonnen wird, das luftfreie Wasser in den oberen Ballon getrieben. In dieser Flasche wird außerdem über dem Wasser eine Kohlendioxydatmosphäre hergestellt, z. B. durch Verbindung mit einem Kippschen Kohlendioxydapparat. Während der Verbrennung erfolgt nun die Kohlendioxydentnahme aus der unteren Flasche.

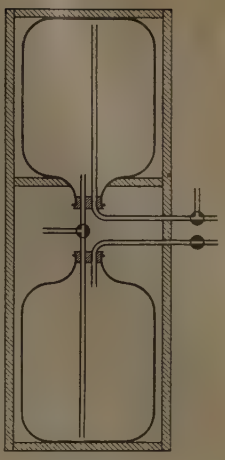

Abb. 37.

Einige Neuerungen bei der Ausführung der organischen Elementaranalyse nach dem Halbmikroverfahren werden von H. Berger[1]) besprochen.

1. Zunächst wird auf einen Thermostaten zur Konstanthaltung der Temperatur des Bleidioxyds hingewiesen, der an den Ofen angeschlossen wird. Er ist 5 *cm* lang und wird durch Strahlung und elektrische Heizung erwärmt. Die Heizung schaltet sich durch den Einbau einer Wismutmetallfeder automatisch aus, sobald die durch eine Kontaktschraube eingestellte gewünschte Temperatur erreicht ist.

2. Zur Herstellung luftfreien Kohlendioxyds für die Stickstoffbestimmung wird ein technisch neu durchgebildeter Kippscher Spezialapparat beschrieben (Abb. 38). Die einzelnen Teile sind aufeinander eingeschliffen. Bei geöffnetem Haupt- und Nebenhahn dringt die Salzsäure zum Marmor, der sich in dem inneren Gefäß befindet, und das entwickelte Kohlendioxyd strömt einerseits zum Verbrennungsrohr, andererseits stellt es den Druckausgleich über der Salzsäure her. Der Nebenstrom wird durch einen Blasenzähler gemessen. Der Kohlendioxydstrom geht, bevor er in das Verbrennungsrohr eintritt, durch ein Chlorcalciumrohr, das den restlichen Chlorwasserstoff zurückhält. Nach dem

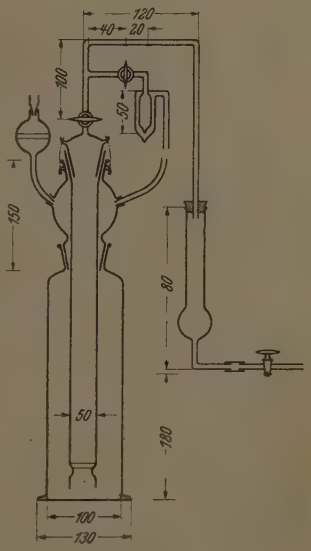

Abb. 38.

[1]) Chem. Fabrik **10**, 396 (1937).

Schließen des Haupthahnes drückt das noch vorhandene Kohlendioxyd die überschüssige Salzsäure aus dem Gefäß.

3. Es wird die Preglsche Rohrfüllung verwendet; als Absorptionsgefäße wurden die vom Verfasser eingeführten benutzt.

4. Die Halogenbestimmung wird im Perlenrohr ausgeführt; nach der Verbrennung der Einwage an Platinkontakten im Sauerstoffstrom wird die Halogen-Wasserstoffverbindung in 3%igem Wasserstoffperoxyd aufgefangen. Die weitere Bestimmung erfolgt nach K. H. Slotta[1]), der das Titrationsverfahren von J. V. Dubský und J. Trtílek[2]) abgeändert hat. Man titriert mit Mercurinitrat; als Indikator wird Diphenylcarbazon benutzt. Auf die Acidität ist genau zu achten, da sie den Verbrauch an Mercurinitrat beeinflußt. Nach einer Privatmitteilung von Darapsky und Hammerstein an den Verfasser ist folgende Arbeitsvorschrift zu empfehlen: Nach Beendigung der Bestimmung werden Absorptions- und Waschflüssigkeit auf ungefähr 15 *ccm* eingedampft, mit 1 Tropfen Diphenylcarbazonlösung und so viel 2 n-Natronlauge versetzt, daß Rotfärbung eintritt. Hierauf wird 0,2 n-Salpetersäure im Überschuß zugegeben und nach neuerlichem Indikatorzusatz mit 0,02 n-Mercurinitratlösung titriert. Die Mercurinitratlösung wird mit Natriumchlorid eingestellt. Brombestimmungen werden ebenso ausgeführt, nur titriert man vorteilhaft mit 0,01 n-Mercurinitratlösung.

5. Die Ausführung der Schwefelbestimmung erfolgt ebenfalls im Perlenrohr; die Endbestimmung kann entweder gravimetrisch als Bariumsulfat oder durch Titration mit Bariumchlorid und rhodizonsaurem Natrium als Indikator (Angaben von Darapsky und Hammerstein) durchgeführt werden.

Über die Anwendung von Halbmikromethoden in der Elementaranalyse berichten A. Wanscheidt und M. Schupinskaja[3]). Die zur Verfügung stehende Notiz im chemischen Zentralblatt besagt nur, daß in der Originalarbeit Verbesserungen in der Ausführung der Halbmikrobestimmung von Stickstoff, Schwefel, Halogenen, Kohlenstoff und Wasserstoff nach der Methode von H. ter Meulen und J. Heslinga[4]), die von L. Orthner und L. Reichel[5]) abgeändert worden ist, beschrieben werden.

Ein neues Halbmikroverfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen bespricht J. A. Sanchez[6]). Aus dem Referat im chemischen Zentralblatt, das sich seinerseits wieder auf eine andere Zentralblattnotiz[7]) bezieht, läßt sich entnehmen, daß durch Einschalten eines Gefäßes mit Kupferoxydpulver

[1]) K. H. Slotta und J. Müller, Chem. Fabrik **7**, 380 (1934); vgl. diese Ztschrft. **107**, 61 (1936). — [2]) Mikrochemie **12**, 315 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 358 (1934). — [3]) Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. (russ.) **2**, 316 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3573 (1936). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **73**, 366 (1928). — [5]) Organisch-chemisches Praktikum (1929); vgl. diese Ztschrft. **79**, 217 (1930). — [6]) Journ. Pharm. Chim. (8), **24**, 297 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2830 (1937). — [7]) Revista centro estud. form. bioquim., Argent. **19**, 197 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 3609 (1930).

die im Laufe der Verbrennung mineralsaurer Salze organischer Verbindungen frei werdenden Mineralsäuren aufgefangen werden, die mit dem Kohlendioxyd gemeinsam in Natronlauge absorbiert werden würden.

Eine Zusammenstellung über die Behandlung und die Wägung von Absorptionsröhrchen bei der Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, die Verbesserungen der von F. Pregl eingeführten Methodik angibt, hat D. F. Hayman[1]) veröffentlicht.

Zweckmäßig verwendet man die Preglschen Absorptionsröhrchen, da sie am besten zu reinigen sind. Sie werden sofort nach dem Wischen gewogen. Das Wischen der Röhrchen erfolgt einmal mit feuchtem Flanell-Lappen, dann mit zwei verschiedenen Rehleder-Lappen (von der Mitte nach außen zu rotierend); Öffnungen werden mit einem an einem Draht befindlichen Wattebausch gereinigt. Zur Kontrolle der vollkommenen Sauberkeit wird das Röhrchen gegen eine schlitzförmige Lichtquelle gehalten. Schließlich wird das Röhrchen mit einer Kamelhaarbürste gekehrt; erst jetzt wird es in die Waage gelegt. Die elektrische Aufladung der Röhrchen vermeidet man durch vorsichtiges Wischen und Herstellen einer relativen Feuchtigkeit von 45% im Wägezimmer (eine relative Feuchtigkeit unter 40% begünstigt die elektrische Aufladung sehr!).

Einen Nachtrag zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in der Elementaranalyse, und zwar über die maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure, bringt J. Lindner[2]). Angeregt durch zu niedrige Kohlenstoffwerte bei der als Testverbrennung ausgeführten Analyse höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B. Anthracen, hat er die Absorptionsbedingungen der Kohlensäure in Baritlauge erneut gründlich untersucht. Die Absorption blieb unvollständig, wenn Kohlensäure, ohne wesentlich mit Verbrennungsluft gemischt zu sein, in die Vorlage trat. Vorsichtigere Verbrennung führte nur durch bessere Luftvermischung zu richtigen Werten. Auch bei der Analyse von Carbonaten konnte dieselbe Feststellung gemacht werden. Zur Erklärung dieser Erscheinung wurden Teiluntersuchungen physikalisch-chemischer Art über den Absorptionsvorgang überhaupt und insbesondere über den des Kohlendioxyds in Baritlauge durchgeführt. Der an der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Gas auftretende Doppelfilm sättigt sich mit Gas und bleibt bei Strömungen in der Flüssigkeit selbst bestehen; er bildet also eine Sperrschicht und die weitere Absorption kommt nur mehr durch Diffusion zustande. An Komplikationen kommen noch dazu: 1. Änderung des Konzentrationsgefälles im Film durch Änderung des Mischungsverhältnisses mit Luft. 2. Bildung des Bariumcarbonatniederschlages in der Lauge beim Einblasen von 100%igem Kohlendioxyd, der in Kugelform als Einhüllung der Blasen lange bestehen bleibt.

Der Vorteil einer Beimischung von Luft durch einen „Verteiler" vor der Kohlendioxydabsorption im Baritlaugenröhrchen besteht eben in der

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 342 (1936). — [2]) Mikrochemie 20, 209 (1936).

Vergrößerung der Berührungsfläche mit der Lauge. Die Konstruktion des „Verteilers" wird empirisch ermittelt durch Messung: a) der durch eine bestimmte Laugenmenge noch quantitativ erfaßbaren Kohlendioxydmenge, b) der Stromstärke, c) der beizumengenden Luft (Größe des Verteilers), d) der Temperatur der Laugenvorlage, e) der Form des Verteilers bezüglich der Analysendauer.

An das zur Absorption des Chlorwasserstoffs (aus Chlorphosphin und Verbrennungswasser herrührend) bisher verwendete „V-Röhrchen" schließt sich ein kugelförmiger, 17—18 *ccm* fassender Raum als Verteiler an, der zugleich die Titration des Chlorwasserstoffs im Auffanggefäß ermöglicht (Abb. 39).

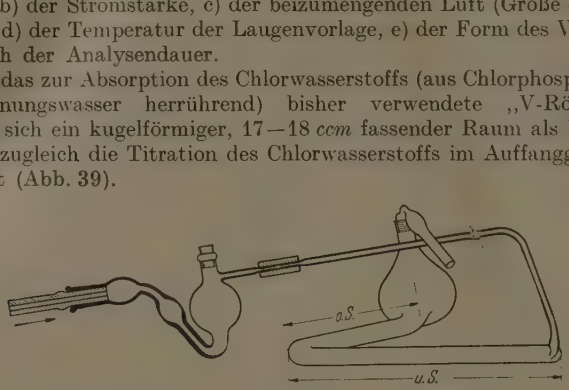

Abb. 39.
Absorptionsgefäße für Chlorwasserstoff und Kohlensäure (1:3).
o. S. = oberer Schenkel, u. S. = unterer Schenkel.

Über die Baritvorlagen werden noch folgende Angaben gemacht:

Verwendete Lauge (Größe der Büretten) . . .	10 bzw.	5	*ccm*
Fassungsraum der Absorptionsröhren . . etwa	12 „	etwa 6,5	„
Lichte Weite der Absorptionsröhren . . „	8,4 „	„ 6,8	*mm*
Länge des unteren Schenkels, u. S. . . „	15—16 „	„ 11	*cm*
Länge des oberen Schenkels, o. S. . . . „	7—8 „	„ 6	„

Mit dieser Anordnung ließen sich die oben angeführten Analysenfehler ohne Verlängerung der Verbrennungsdauer in einfacher Weise ausschalten.

Außerdem trat noch eine Störung bei der Titration der Baritlauge auf, die stets ein Minus von etwa 0,2—0,3% Kohlendioxyd finden ließ. Daran war die Einwirkung von Titriersäure auf ausgeschiedenes Bariumcarbonat schuld. Eine neue Titrationsvorschrift vermeidet auch diesen Fehler. Durch Erwärmen wird ein Zusammenballen und Absetzen des Niederschlags erreicht; durch Schütteln des verschlossenen Röhrchens, besonders gegen Ende der Titration, wird das freigewordene Kohlendioxyd wieder aufgenommen.

Des weiteren werden Untersuchungen angestellt über die an Schlauchverbindungen adsorbierten Kohlendioxydmengen, die sehr beträchtlich sind: durch geeignete Anordnung der Apparatur läßt sich diese Fehlerquelle jedoch ausschalten.

Die direkte gleichzeitige Mikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bei der Analyse von bituminösen Kohlen und Derivaten hat W. R. Kirner[1]) beschrieben.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 57 (1936).

Die vom Verfasser an reinen Stoffen ausgearbeitete Methode der Messung des Sauerstoffverbrauches während der Verbrennung wird auf Kohlen übertragen. Die Apparatur ist dieselbe wie bei der Verbrennung von reinen Stoffen. Es sei hier ausdrücklich auf die früheren Arbeiten desselben Verfassers hingewiesen, über die an dieser Stelle[1]) ausführlich berichtet worden ist. Dort findet sich auch eine Abbildung der Apparatur. Stickstoff und Schwefel müssen vorher bestimmt werden. Im Lauf der Analyse geht der vorhandene Schwefel in Schwefeltrioxyd über; das Verhältnis $N:NO_2$ bei der Verbrennung ist abhängig von der Art der Bindung, daher muß diese vor allem bekannt sein. Über die Art der Bindung des Stickstoffs in den Kohlen gibt es verschiedene Annahmen (Amino-, Amido-Gruppen oder cyclische Bindung). Die Resultate der Verbrennung ergeben nun bei zwei untersuchten Kohlen nur unter Zugrundelegung einer cyclischen Bindung befriedigende Resultate. Die Versuche, ein Nitrierungs-

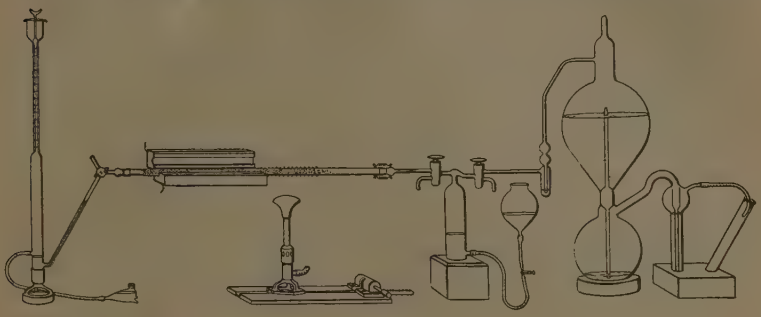

Abb. 40.

produkt zu untersuchen, machten Isonitrosobindungen wahrscheinlich. Bei Koks dürfte elementarer Stickstoff entweichen. Unter Berücksichtigung des Verhaltens von Verbindungen bekannter Konstitution läßt sich aus den Analysen der Kohlen und bituminösen Produkte ein Hinweis auf die mögliche Bindungsart des Stickstoffs in diesen Produkten geben.

Über die mikroanalytische Bestimmung des Stickstoffs nach der Dumas-Methode berichten R. T. Milner und Mildred S. Sherman[2]). Durch einige Abänderungen an der Verbrennungsapparatur wird eine Stickstoffbestimmungsmethode von großer Genauigkeit entwickelt. Die Füllung des Verbrennungsrohres wurde nach den Angaben von O. R. Trautz[3]) durchgeführt; das Kohlendioxyd wird nach dem Verfahren von E. J. Poth[4]) geliefert. Die Apparatur zeigt die Abb. 40. Der Langbrenner wird durch einen elektrischen Ofen besonderer Konstruktion ersetzt, der auf 700° eingestellt ist. Dieser Ofen ist so gebaut, daß durch Zurückschlagen der oberen Hälfte das Verbrennungsrohr sofort

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **107**, 208 (1936); **110**, 295 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 331 (1936). — [3]) Mikrochemie **9**, 300 (1931). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 250 (1930); vgl. diese Ztschrft. **85**, 452 (1931).

für die nächste Verbrennung gekühlt werden kann. Das Verbrennungsrohr ist aus Jenaer Supremaxglas hergestellt. Der bewegliche Bunsenbrenner ist auf einer schweren Platte so befestigt, daß er mittels eines Schneckenganges auf einer Zahnstange vorwärts bewegt werden kann. Er wird zu Beginn der Verbrennung je Minute um je 1 *cm*, dann um je 1—2 *mm* weiterbewegt. Bei entsprechender Betätigung des Mechanismus erfordert die Verbrennung sehr wenig Aufmerksamkeit und ist in 85 Min. beendet. Das Azotometer besitzt am oberen Ende keinen Schließhahn; es wird durch einen eingeschliffenen Stöpsel verschlossen, der durch das Alkali selbst gehalten wird (man verwendet — wenn nötig — etwas Ceresin, um das Einwachsen zu verhindern). Man kann so gewöhnliche kalibrierte Röhren ohne Verjüngung gegen das obere Ende zu verwenden. Die benutzte Lauge wird aus gleichen Gewichtsteilen Kaliumhydroxyd und Wasser hergestellt. Die Eintrittsöffnung für die Mikroblasen soll nach Möglichkeit einen Innendurchmesser von 0,8 mm haben. Das Azotometer wird aus Pyrexglas hergestellt.

Die Verfasser besprechen fernerhin noch die Fehlermöglichkeiten bei der Ablesung des Stickstoffs: 1. Wandfehler, 2. Dampfdruck der Kalilauge, 3. Stickstoffmengen, die aus dem Verbrennungsrohr und den Schlauchverbindungen herrühren. Pregl berechnet insgesamt 2% Fehler; davon 1,5% Wandfehler und 0,5% Dampfdruckfehler. Trautz sowie Milner und Sherman haben den Wandfehler neuerlich zu 0,5% bestimmt; die Dampfdruckfehler, die sehr temperaturabhängig sind, finden sich in einer Tabelle zusammengestellt. Die dritte Fehlermöglichkeit wird durch Verwendung von Schliffen und durch große Arbeitsgenauigkeit möglichst ausgeschaltet. Eine Fehlermöglichkeit infolge des Anhaftens der Substanz an den Wänden des Mischröhrchens wird durch direkte Einwage in ein Porzellanschiffchen und nachträgliches Mischen mit Kupferoxyd im Verbrennungsrohr vermieden. Die Methode ist für einige noch nicht genau abgegrenzte Körperklassen nicht anwendbar.

Über die Erzeugung von Kohlendioxyd für das Mikro-Dumas-Verfahren berichtet W. S. Ide[1]). Es wird eine Anordnung zur Mikro-Dumas-Bestimmung beschrieben, die als Kohlendioxyd-Quelle Magnesit verwendet. Das ungefähr 40 *cm* lange Rohr wird an einem Ende zugeschmolzen und hierauf folgendermaßen gefüllt: 3 *cm* Magnesit (Kahlbaum p. a.); Asbestpfropfen (3 *mm*); 4 *cm* Kupferoxyd; Substanz, 3—4 *mg* Einwage, gut mit Kupferoxyd vermengt; 5 *cm* Kupferoxyd; Asbestpfropfen; reduzierte Kupferspirale; 5 *cm* Kupferoxyd; Asbestpfropfen. Nach dieser Füllung sollen noch ungefähr 5 *cm* Rohr frei bleiben. Das Azotometer zeigt die gewöhnliche Ausführung. Die Verbrennung ist in 25—30 Min. beendet und die ganze Bestimmung soll nicht länger als 55 Min. beanspruchen. Es wird ein Abzug von 2,2% als Volumkorrektur vorgenommen, dann erfolgt die Berechnung des reduzierten Volumens.

Eine quantitative organische Mikroanalyse durch Hydrierung wurde von Alice Lacourt[2]) ausgearbeitet. Die Mikroanalyse um-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 56 (1936). — [2]) Compt. rend. **203**, 1367 (1936).

faßt Stickstoff, Schwefel, Halogene und Sauerstoff. Bei Einwagen von 5—1 *mg* zeigen die Resultate einen Fehler von $\pm$ 0,3—0,2%. Für titrimetrische Bestimmungen kommen Mikrobüretten nach K. Schwartz[1]) zur Verwendung. Stickstoff, Schwefel und Chlor bestimmt man titrimetrisch, Brom und Jod gravimetrisch. Besondere Bedeutung wird der Bestimmung des Sauerstoffs in Substanzen beigemessen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Die Einwage soll so gewählt werden, daß 5 *mg* Wasser ausgewogen werden. Als Absorptionsröhren dienen zwei Absorptionsröhren nach A. Friedrich[2]), die mit Anhydron gefüllt werden, eine dritte wird zur Absorption des Kohlendioxyds mit Ascarit gefüllt. Der Verbrennungsapparat ist in Anlehnung an denjenigen von H. ter Meulen[3]) konstruiert; das Verbrennungsrohr ist das von C. Weygand[4]) für C-H-Bestimmungen empfohlene. Der Wasserstoff wird unter Druck eingeleitet. Durch eine an das Ende gesetzte Mariottesche Flasche wird eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 *ccm* je Minute erreicht. Blindbestimmungen sind notwendig. Vor Beginn der Verbrennung muß die Luft sehr sorgfältig vertrieben werden; die Verbrennung erfolgt vorsichtig, das Nickelplättchen muß auf ungefähr 350—400° gehalten werden. Nach Schluß der Verbrennung werden die Röhren mit trockener, kohlendioxydfreier Luft gefüllt und so gewogen.

Edith Nadler.

Bestimmung von Quecksilber. Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Quecksilber in organischem Material haben N. Strafford und P. F. Wyatt[5]) ausgearbeitet. Die bestimmten Quecksilbermengen betragen bei einer Einwage von 5 *g* höchstens 0,5 *mg* Quecksilber, zumeist nur 0,2 *mg* Quecksilber (Bestimmung des bei der Beizung von Saatgut mit quecksilberhaltigen Beizmitteln aufgenommenen Quecksilbers).

Die Methode beruht auf der Bildung einer ziegelroten Färbung auf Zusatz von p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin zu der salpetersauren Lösung des elektrolytisch abgeschiedenen Quecksilbers. *Reagenzien:* 1. Dimethylamino-benzylidenrhodanin-Reagens: 0,04 *g* p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin werden mit 200 *ccm* Alkohol einige Zeit geschüttelt; nach dem Stehen über Nacht wird filtriert. 2. Standard-Mercurinitrat-Lösung: 0,5 *g* reines trockenes Quecksilber werden in 5 *ccm* konz. Salpetersäure unter Zusatz von Wasser gelöst; die Lösung wird zum Vertreiben nitroser Dämpfe gekocht und dann auf Volumen gebracht; dabei wird so weitgehend verdünnt, daß 1 *ccm* 0,0001 *g* Hg enthält. *Ausführung der Bestimmung:* Die Zersetzung der eingewogenen Substanz erfolgt in einem Kjeldahlkolben, von dem ein Ableitungsrohr über einen Kühler in einen Erlenmeyerkolben führt, der mit 40 *ccm* einer 5 m-Natriumhydroxydlösung beschickt ist. Von diesem Erlenmeyerkolben führt eine Ableitung über einen Kühler in einen

[1]) Mikrochemie **18**, 309 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 187 (1937). — [2]) Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (1933). — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 118 (1934); vgl. diese Ztschrft. **107**, 209 (1936). — [4]) Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie (1931). — [5]) Analyst **61**, 528 (1936).

zweiten Erlenmeyerkolben, der mit 25 *ccm* Wasser, 1 *ccm* einer 0,04 m-Kupfersulfatlösung und 0,05 *g* Papierbrei beschickt wird; in diesen Kolben wird während der Bestimmung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Zu der in dem Kjeldahlkolben befindlichen Einwage fügt man 10 bis 15 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und läßt durch einen Tropftrichter unter Erwärmen 30%iges Wasserstoffperoxyd zutropfen. Nach ungefähr 1 Stde. und Zusatz von 80—120 *ccm* Wasserstoffperoxyd ist die Lösung vollständig entfärbt. Nun versetzt man mit Wasser, zerstört das Wasserstoffperoxyd durch Kochen vollständig und kühlt ab. Man vereinigt nun den Inhalt der ersten (größeren) Waschflasche vorsichtig mit dem Inhalt des Kjeldahlkolbens in einem eisgekühlten Becherglas, gibt Ammoniak (D 0,880) hinzu, bis man mit 1 Tropfen der Lösung auf Kongopapier einen grauschwarzen Fleck erhält, und hierauf kalt gesättigte Kaliumpermanganat-Lösung, bis die Rosafärbung nur mehr sehr langsam verschwindet. Nun fügt man auch noch den Inhalt der zweiten (kleineren) Waschflasche hinzu und leitet während 20 Min. einen lebhaften Schwefelwasserstoffstrom durch die Lösung. Man verdünnt auf 300—400 *ccm* und filtriert nach weiteren 20 Min. durch einen Goochtiegel, der eine Auflage aus Papierbrei erhalten hat. Es wird 2mal mit je 5 *ccm* Schwefelwasserstofflösung und 4—5mal mit je 2 *ccm* Aceton gewaschen. Nach 10 Min. Trocknen bei 60° wird der Niederschlag durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff ½—1 Stde. extrahiert [nach der Methode von Vortmann[1])] und hierauf der Tiegelinhalt in der Wärme getrocknet; dann wird der Tiegelinhalt in einen 100 *ccm* fassenden Kjeldahlkolben gebracht, mit 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 1 *ccm* konz. Salpetersäure versetzt und über kleiner Flamme bis zur vollständigen Oxydation erhitzt; dann werden nochmals 2 *ccm* Wasser hinzugefügt, worauf zum Austreiben der nitrosen Gase erhitzt wird. Nach dem Abkühlen bringt man die Lösung in das Elektrolysiergefäß, wäscht 3mal mit je 2 *ccm* Wasser nach, macht schwach ammoniakalisch, säuert mit Salpetersäure an und füllt auf 20 *ccm* auf. Man elektrolysiert über Nacht bei 0,05 Amp. und 3—4 Volt. Die Kathode wird dann in ein Reagensglas von 8,5 *cm* Länge mit einem Durchmesser von 1,5 *cm* gebracht; man läßt 5 *ccm* n-Salpetersäure mittels Pipette über die Elektrode fließen, erwärmt 15 Min. zum Sieden und gießt dann in einen Neßlerzylinder. Nun fügt man 3 *ccm* von dem p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin-Reagens hinzu, füllt auf 100 *ccm* auf und colorimetriert nach 5 Min.

Zur Bestimmung von Quecksilber in jodhaltigen organischen Quecksilberverbindungen unter Anwendung des von G. Spacu und P. Spacu[2]) vorgeschlagenen Kupfersulfat-propylendiamin-Reagenses wurde von R. B. Sandin und E. T. Margolis[3]) eine Methode ausgearbeitet. Im Gegensatz zu anderen Methoden stört bei der hier angegebenen Arbeitsweise Jod nicht. *Herstellung des Kupfersulfat-propylendiamin-Reagenses:* 2,5 *g* krystallisiertes Kupfer-

[1]) Vgl. H. B. Dunnicliff und K. Lal, Analyst **52**, 329, 330 (1927). — [2]) Diese Ztschrft. **89**, 187 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 293 (1935).

sulfat werden in Wasser gelöst, dann werden 2 *g* einer 70—75%igen wäßrigen Lösung von Propylendiamin hinzugefügt. Es wird empfohlen, die Lösung jedesmal vor Gebrauch frisch herzustellen. *Ausführung der Bestimmung:* Die Einwage, mindestens 0,3 *g*, wird mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr (wie bei der Cariusbestimmung) zersetzt. Nach vorsichtigem Öffnen des Rohres fügt man Wasser, konz. Ammoniakflüssigkeit und einen Überschuß an Jodkalium hinzu, um alles Quecksilberjodid in Lösung zu bringen. Nach dem Auswaschen des Bombenrohrs soll das Volumen nicht mehr als 200 *ccm* betragen. Die hellgelbe Lösung — falls die Lösung dunkel gefärbt erscheint, muß sie durch Zusatz von Kalilauge aufgehellt werden — wird bei Siedehitze mit dem Kupfersulfat-propylendiamin-Reagens versetzt und der erhaltene Niederschlag nach mehrstündigem Stehen in Eiswasser abfiltriert. Es wird 3—4mal mit Waschflüssigkeit (einer wäßrigen Lösung, die 0,1% Jodkalium und 0,1% Kupfersulfat-propylendiamin enthält), 3—4mal mit je 2 *ccm* 96%igem Alkohol und 2—4mal mit je 2 *ccm* Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. 21,81% des Niederschlages sind Quecksilber. Edith Nadler.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Zinn in organischem Material unter besonderer Berücksichtigung von Konserven haben G. Lunde und E. Mathieson[1]) ausgearbeitet. Die Entfernung des Fettes vor der Zerstörung der organischen Substanz setzt die Zeitdauer für deren vollkommene Zersetzung sehr herab. Die Entfernung des Fettes kann nach einer der beiden folgenden Methoden durchgeführt werden:

1. 30—60 *g* Einwage werden in einem 250 *ccm*-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen mit 25 *ccm* konz. Schwefelsäure und nötigenfalls zur Erzielung flüssiger Konsistenz mit 20—30 *ccm* Wasser versetzt; dann fügt man noch 50 *ccm* Toluol hinzu und schüttelt 30 Min. Nun wird die Toluolschicht abzentrifugiert und der Rückstand in einem Kjeldahlkolben mit 50 *ccm* konz. Salpetersäure bis zum Entweichen weißer Dämpfe erhitzt.

2. Die Einwage wird in einem Kjeldahlkolben langsam mit 25 *ccm* Wasser und 25 *ccm* konz. Schwefelsäure erhitzt, bis zur teilweisen Hydrolyse von Fett und Protein. Die Mischung kommt noch heiß in einen Scheidetrichter, die Fettschicht wird abgetrennt und der Rückstand in den Kjeldahlkolben zurückgebracht.

Nach der entweder nach 1. oder 2. erfolgten Behandlung wird die organische Substanz auf folgende Weise zersetzt: Die eingewogene Substanz wird in einem 500 *ccm*-Kjeldahlkolben mit 25 *ccm* konz. Schwefelsäure und 50 *ccm* Wasser (und einigen Glasperlen) bis zum Entweichen weißer Dämpfe erhitzt. Es wird konz. Schwefelsäure (redestilliert, 96%ig) in Anteilen von je 10 *ccm* hinzugefügt und bis zur vollständigen Zersetzung des organischen Materials erhitzt. Zurückbleibende Stickstoffverbindungen werden durch Hinzufügen von 25 *ccm* gesättigter Ammoniumoxalatlösung und durch Erhitzen bis zum Entweichen von

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 203 T (1934).

Schwefeltrioxyddämpfen entfernt. Dieser Vorgang wird mit 10 *ccm* Ammoniumoxalatlösung wiederholt. Die Salzlösung kommt nun in eine Waschflasche mit eingeschliffenem Stöpsel; dann fügt man 60 *ccm* Wasser und 50 *ccm* konz. Salzsäure hinzu und reduziert mit 0,3—0,4 *g* granuliertem Aluminium (Merck) in einem lebhaften Kohlendioxyd-Strom. Nach vollendeter Reaktion wird erhitzt (um metallisches Zinn zu lösen) und im Kohlendioxyd-Strom auf 10—15° abgekühlt. Man fügt 25 *ccm* 0,005 n-Jodlösung hinzu, verdünnt mit Wasser und titriert sofort mit 0,005 n-Thiosulfatlösung. Die Jodlösung wird gegen metallisches Zinn, das in konz. Salpetersäure gelöst wird, gestellt.

Edith Nadler.

Halogene. Einige Bemerkungen zur Jodbestimmung nach Carius finden sich bei A. Guerbet[1]). Die bei der Jodbestimmung in jodierten Ölen durch Calcinierung mit Kaliumhydroxyd und nach Carius auftretenden zu niedrigen Werte bei der Bestimmung nach Carius konnten dadurch erklärt werden, daß Silbernitrat bei ungenügender Ver-

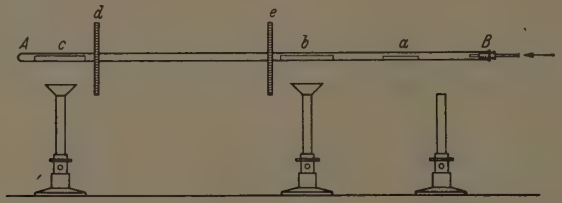

Abb. 41.

dünnung etwas Silberjodid löst, das erst im Filtrat nach Zusatz des Waschwassers als Trübung zur Ausscheidung kommt und daher nicht bestimmt wird. Durch Verdünnen des Bombeninhaltes mit der 50fachen Menge Wasser wird diese Fehlermöglichkeit vermieden.

Über die Jodbestimmung in organischen Verbindungen, die leicht Jod abspalten, hat seinerzeit E. I. van Itallie[2]) berichtet. 10—200 *mg* des zu untersuchenden Stoffes werden mit 8—10 *ccm* Schwefelsäure in einer Jenaer Retorte erwärmt und die übergehenden Dämpfe in 5%iger Natronlauge aufgefangen. Ein aliquoter Teil der Vorlage wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit Natriumhypochlorit zu Natriumjodat oxydiert und der Chlorüberschuß weggekocht. Nun wird nach Zusatz von Natriumjodid das freigemachte Jod titriert. Eine andere Möglichkeit besteht in der gravimetrischen Bestimmung des übergegangenen Jods in der Vorlage. Die Ergebnisse sind teils gut, teils schlechter als erwartet.

Die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen ist schon vor Jahren von H. ter Meulen[3]) beschrieben worden. Die geschilderte Versuchsanordnung (siehe Abb. 41) soll die Verluste des gebildeten Ammoniumchlorids durch zu raschen Gasstrom

[1]) Journ. Pharm. Chim. (8) **17**, 556 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1225 (1933). — [2]) Pharm. Weekbl. **66**, 629 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 1566 (1929). — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 698 (1928).

oder zu rasches Erhitzen vermeiden. Ein Quarzrohr A B von 65 *cm* Länge und 1 *cm* Durchmesser wird mit ungefähr 0,05 *g* der zu untersuchenden Substanz im Schiffchen (a) beschickt. b ist eine Nickelspirale, die als Katalysator dient, c ist ein Schiffchen mit 0,5 *g* Bariumcarbonat; d und e sind Schutzscheiben, die das zwischen d und e abgesetzte Ammoniumhalogenid gegen Erwärmung durch die Brenner schützen. Sobald die Apparatur zusammengestellt ist, wird ein Wasserstoffstrom, der eine Waschflasche mit konz. Ammoniaklösung passiert hat, durchgeschickt und nun mit dem Erwärmen begonnen. Nach beendeter Reaktion (ungefähr $^1/_2$ Stde.) wird das Rohr ausgespült und der Inhalt des Schiffchens c gelöst. Man vereinigt beide Lösungen, säuert mit Essigsäure an und bestimmt das Halogen gravimetrisch oder titrimetrisch.

Zur Bestimmung der Halogene in organischem Material nach der Methode „au sodammonium", die die Halogenbestimmung auch in Substanzen, die in flüssigem Ammoniak nicht löslich sind, erlaubt, hat schon vor längerer Zeit F. Govaert[1]) ein Verfahren ausgearbeitet.

In gleicher Weise hat Govaert[2]) diese Art der Halogenbestimmung auf die Bestimmung des Fluors in organischen Verbindungen angewendet. Das Fluor wird als Calciumfluorid bestimmt. Drei untersuchte Substanzen (Trifluortoluol, Trifluoressigester und Trifluorbenzol), die sonst ein sehr träges Verhalten zeigen, reagieren unter den obigen Arbeitsbedingungen augenblicklich. Es wird daraus auf eine allgemeine Anwendbarkeit der Methode geschlossen. Edith Nadler.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Apparaturen zur Analyse organischer Substanzen. Eine Modifikation der Mikro-Zeisel-Apparatur für die Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen beschreibt J. J. Chinoy[3]). Das Einleiten des Kohlendioxyds und das Einbringen der in einem Stanniolhütchen befindlichen Einwage in den Zersetzungskolben geschieht nicht wie früher durch ein seitliches Ansatzrohr, sondern durch ein mittels Schliffs in den Zersetzungskolben eingepaßtes Einleitungsrohr (siehe Abb. 42). Dieses Einleitungsrohr hat eine seitliche Öffnung, die den Gasstrom zu regulieren gestattet, und am unteren Ende eine löffelartige Erweiterung, die zur Aufnahme der Einwage dient. Durch diese Art der Beschickung des Zersetzungsgefäßes mit der Analysensubstanz werden Verluste, die durch das Einschieben durch das seitliche Ansatzrohr

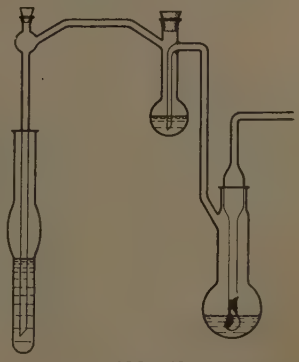

Abb. 42.

[1]) Compt. rend. **195**, 797 (1932); vgl. diese Ztschrft. **102**, 50 (1935). — [2]) Compt. rend. **195**, 1278 (1932). — [3]) Analyst **61**, 602 (1936).

und Nachschieben mit einem Glasstab entstehen konnten, sicher vermieden.

Eine Verbrennungsapparatur für sehr flüchtige und leicht entflammbare organische Flüssigkeiten geben J. H. Bruun und W. B. M. Faulconer[1]) an. Die Verbrennungsapparatur selbst ist identisch mit der von E. E. Reid[2]) empfohlenen. Angeschlossen wird eine Vorrichtung, die eine langsame Verdampfung der Substanz ermöglicht, so daß die Explosionsgrenze niemals erreicht wird (siehe Abb. 43).

Die Einwage erfolgt in Glasröhrchen, die an einem Ende capillar ausgezogen sind; dann werden die Röhrchen zugeschmolzen; nach der Überführung in die Verdampfungsröhre (Abb. 44, S. 361) wird die Capillare vorsichtig abgebrochen. Die kleine Skizze (Abb. 45, S. 361)

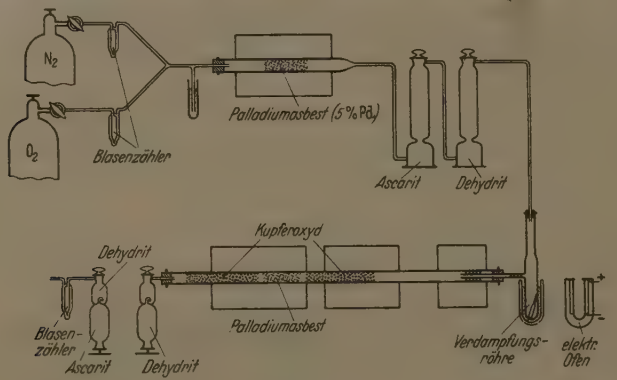

Abb. 43.

zeigt, wie das Abbrechen der Capillare bewerkstelligt wird. Die Verdampfung erfolgt langsam dadurch, daß die Temperatur immer unter dem Siedepunkt gehalten wird; etwaige Reste in dem Wägeröhrchen werden durch elektrische Heizung vertrieben. Sehr leicht brennbare Substanzen werden in einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch verbrannt, in dem der Sauerstoffanteil langsam von 40% auf 100% erhöht wird. Es ergeben sich gute Resultate bei gefahrloser Arbeitsweise.

Ein abgeändertes Pregl-Absorptionsröhrchen für die Mikroverbrennung ist von H. P. Marks und A. Spratt[3]) konstruiert worden. Das Röhrchen, bei dem der Eintritt der Luft während der Wägung durch einen neuen Quecksilberverschluß vermieden wird, enthält an jedem Ende einen kleinen Raum, in dem sich der Quecksilbertropfen befindet; dieser liegt normalerweise über einer Einschnürung und verhindert so den Luftzutritt. Wird das Röhrchen zum Gebrauch um-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 315 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **34**, 1033, 1037 (1912); vgl. diese Ztschrft. **52**, 780 (1913). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 315 (1937).

gekehrt, so fällt dieser Tropfen von der Einschnürung ab und die Gase können ungehindert zutreten. So ist es auch nicht nötig, im Lauf der Verbrennung Luft zu verwenden, da das Röhrchen auch gewogen werden kann, wenn es mit Sauerstoff gefüllt ist. In diesem Fall wird das Röhrchen durch 3 Min. langes Durchleiten von Sauerstoff zur Wägung vorbereitet und danach 5 Min. in der Waage liegen gelassen. Die neue Technik verkürzt die Verbrennungszeit und erhöht die Genauigkeit. Es werden noch weitere Fehlermöglichkeiten besprochen und Doppelbestimmungen angeraten.

Vorrichtungen zum Trocknen und zur Analyse von hygroskopischen Substanzen geben R. T. Milner und Mildred

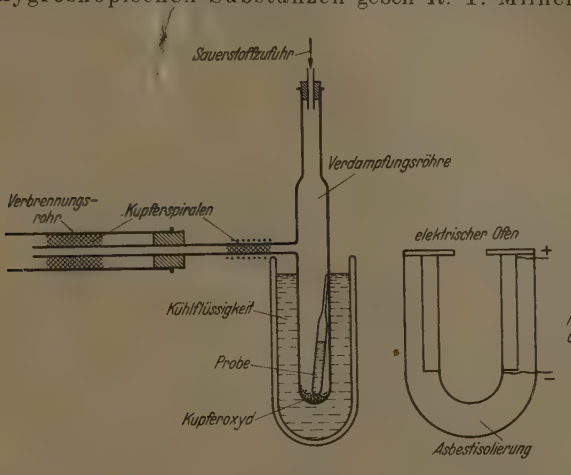

Abb. 44.

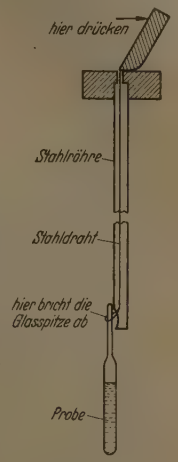

Abb. 45.

S. Sherman[1]) an. Die Vorrichtung zum Trocknen von sehr hygroskopischen Substanzen, die eine Verbesserung des Trockners von E. Abderhalden darstellt, ermöglicht, das die Substanz enthaltende Wägeschweinchen in der Trockenapparatur zu schließen.

Die Trockenapparatur (siehe Abb. 46, S. 362) hat am Ende einen Zweiweghahn, durch den evakuiert oder die einströmende Luft scharf getrocknet werden kann (Anschließen eines U-Rohres, das zweckmäßig mit gefärbtem Anhydrit gefüllt wird). Am anderen Ende ist ein großer Schliff, durch den die Substanz im Wägeschweinchen eingeführt wird; durch einen zweiten kleineren Schliff geht ein Glasstab hindurch, mit dem das Wägeschweinchen verschlossen werden kann. Ganz am Schluß befindet sich noch ein geschlossenes Manometer, um etwaige Undichtigkeiten festzustellen. Die Heizung erfolgt mittels eines Dampfbades, das eine konstante Temperatur ermöglicht. Das Wägeschweinchen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 427 (1936).

(siehe Abb. 47) erhält eine von der Preglschen abweichende Form und wird mit einer kleinen Zange gehandhabt. Es wird mittels einer Phosphorbronzeklammer auf einer Aluminiumplatte befestigt, die in der Trockenapparatur durch eine Feder festgehalten wird.

Die Bestimmung wird in der Art ausgeführt, daß man erst das Schweinchen und Schiffchen trocknet; dann wird die Substanz gewogen und getrocknet und nun die Differenz bestimmt. Dann wird das

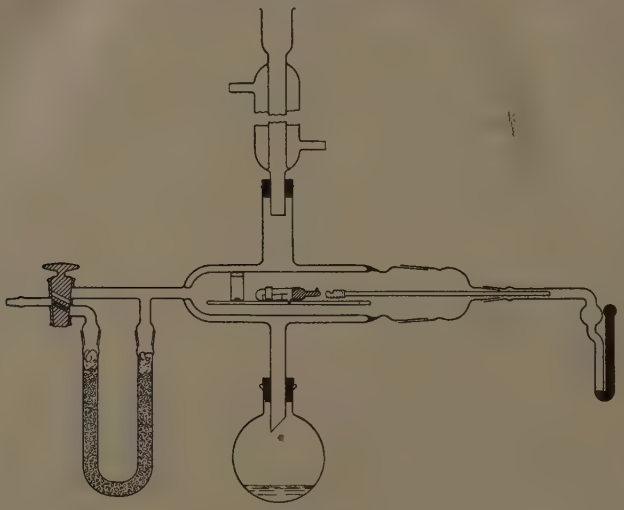

Abb. 46.

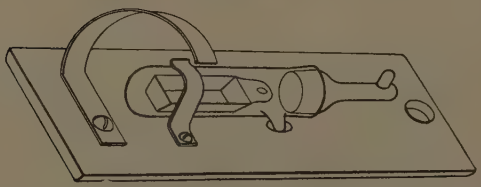

Abb. 47.

Schweinchen geöffnet, die Substanz nimmt Wasser auf und nun wird nach 30—60 Min. wieder gewogen. Die so gefundene Gewichtszunahme wird von der bei der Verbrennung gefundenen Wassermenge abgezogen.

Edith Nadler.

Nachweis verschiedener Elemente in organischen Verbindungen. Eine Methode zum Nachweis von Stickstoff in organischen Verbindungen beschreiben R. H. Baker und Ch. Barkenbus[1]). Das dazu benötigte Reagens wird wie folgt hergestellt: 2 Teile wasserfreies Kalium-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 135 (1937).

carbonat und 1 Teil Magnesiumpulver werden zu einem feinen Pulver verrieben. *Ausführung:* 2 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit oder etwas feste Substanz bringt man auf den Boden eines Proberöhrchens und überschichtet sie mit ungefähr 0,2 *g* der Kaliumcarbonat-Magnesium-Mischung. Dann läßt man 2 Tropfen Äther in das Röhrchen hinunterfließen und verschließt es mit Glaswolle. Durch vorsichtiges Erwärmen verdrängt nun der Äther die Luft; dann wird die Mischung von der Mündung des Röhrchens her langsam zum Glühen gebracht. Man glüht einmal durch, zerbricht dann das Röhrchen in Wasser und verwendet das Filtrat zur Prüfung auf Stickstoff, die bei Abwesenheit von Schwefel folgendermaßen durchgeführt wird: 5 *ccm* Filtrat werden mit 5 Tropfen 10%iger Natronlauge und 5 Tropfen 4%iger Ferroammoniumsulfat-Lösung und 5 Tropfen Kaliumfluorid-Lösung versetzt und 3 Min. in kochendes Wasser gestellt; dann wird abgekühlt, mit 1 Tropfen 5%iger Ferrichlorid-Lösung versetzt und mit 6 n-Schwefelsäure angesäuert. Blaufärbung zeigt Stickstoff an.

Über den Nachweis der Elemente Phosphor, Arsen und Antimon hat C. L. Tseng[1]) gearbeitet. Die verwendete Methode lehnt sich eng an das Verfahren von F. Feigl an. *Ausführung:* Die Probe wird im Nickeltiegel mit der 40fachen Menge Natriumhydroxyd geschmolzen und nach dem Erkalten genau nach der Vorschrift von Tseng[2]) in Lösung gebracht. Zum Nachweis des Phosphors kocht man 1 *ccm* der Probelösung mit 1 *ccm* 6 n-Salpetersäure ungefähr ½ Min. und setzt nach Filtration des etwa entstandenen Niederschlages 1 *ccm* einer m-Lösung von Weinsäure zu, um etwa vorhandenes Arsen zu maskieren. Jetzt setzt man 1 *ccm* der Ammoniummolybdatlösung nach A. A. Noyes[3]) zu und kocht wieder ½ Min. Ein entstandener gelber Niederschlag zeigt Phosphor an, auf den der Verfasser noch auf folgende Weise prüft: nach dem Filtrieren und Waschen wird der Niederschlag gleich auf dem Filter mit 2 Tropfen Benzidin-Natriumacetat-Reagens betupft. Ein Umschlagen der Färbung nach Blau zeigt sicher Phosphor an. Das Erhitzen mit Salpetersäure ist unbedingt erforderlich, um in der Lösung vorhandenes Phosphid oder Phosphite und Sulfide zu zerstören. Die Bereitung des Benzidinreagenses erfolgt in folgender Weise: Man löst 0,1 *g* technisches Benzidin in 5 *ccm* Eisessig in der Kälte auf und verdünnt mit 200 *ccm* destilliertem Wasser. Diese Lösung wird mit demselben Volumen von 3 n-Natriumacetatlösung vermischt und in einer gut verschlossenen braunen Flasche aufbewahrt.

Zum Nachweis von Arsen und Antimon werden 4 *ccm* der alkalischen Probelösung mit 1 *ccm* 6 n-Salzsäure versetzt, wenn nötig filtriert und ½ Min. gekocht. Der Zusatz von 1 *ccm* einer n-Kaliumjodidlösung dient zur Reduktion des Arsenat-Ions in Arsenit-Ion, das viel rascher ausgefällt wird. Nach Zusatz der Kaliumjodidlösung läßt man 2 Min. stehen, filtriert nötigenfalls und leitet in die klare Lösung während 1 Min.

[1]) Journ. Chinese Chem. Soc. **3**, 122 (1935). — [2]) Journ. Chinese Chem. Soc. **3**, 34 (1935). — [3]) Qualitative Chemical Analysis, 9. Aufl., S. 66—89, 171, 175 (1933).

einen raschen Schwefelwasserstoffstrom ein. Das ausgefallene Sulfidgemisch wird filtriert und gewaschen.

Arsen bewirkt einen Niederschlag, der in kalter 0,5 n-Ammoniakflüssigkeit leicht löslich ist; Antimon bewirkt einen orangefarbenen Niederschlag.

Der Verfasser beschreibt noch einige Analysen von bestimmten organischen Verbindungen, z. B. Triphenylarsin, Triphenylstibin usw., und vergleicht dabei seine Methode mit solchen Verfahren, die von anderen Autoren beschrieben worden sind. Edith Nadler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. R. Strohecker.

Liköre und Branntweine. Eingehende Untersuchungen über die Aromastoffe der Kirschenmaische haben E. Waser und G. Mosca[1]) ausgeführt. Die Abtrennung der bei der Destillation mit übergegangenen Aldehyde und Ketone geschah mit Hilfe von 2,4-Dinitrophenylhydrazin, wobei außer den Hydrazonen des Acet- und Benzaldehyds auch das Hydrazon des Methylphenyl-Ketons erhalten wurde. Bisher ist dieses Keton in den Destillaten von Kirschen noch nicht nachgewiesen worden. Nach Abtrennung der Aldehyde, Acetale und Ketone war das Kirschenbukett noch reiner als vorher, und die Behandlung der Bukettstoffe mit Sodalösung oder mit Natronlauge oder mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zeigte auch, daß dabei nur fast ganz indifferente Stoffe entfernt werden. Aus den Untersuchungsergebnissen ergibt sich, daß die Bukettstoffe der vergorenen Kirschenmaische hauptsächlich aus den Estern der einfachen Carbonsäuren und der Alkohole bestehen. Dabei kommen vor allem einerseits die Ester der Essig-, Butter-, Capron-, Capryl- und Caprinsäure und andererseits die der Benzoesäure mit Äthyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Benzylalkohol in Betracht, wobei wahrscheinlich auch noch Terpineol vorhanden ist. Das Vorkommen von lacton- und terpenartigen Körpern in den Bukettstoffen halten Waser und Mosca für wenig wahrscheinlich; jedenfalls konnten diese Körper nicht nachgewiesen werden.

Über die Merkmale von Kirschwassern aus gezuckerten Maischen berichten H. Mohler und W. Hämmerle[2]). Auf Grund der gefundenen Werte werden von ihnen nachfolgende Normen für die Beurteilung guter Kirschwasser aufgestellt.

Wachs. Mindestmenge 30 *mg*/*l*; niedrigere Werte sprechen für ein Destillat aus gezuckerter Kirschenmaische. Als normales Äquivalentgewicht des Wachses (berechnet aus dem Jodadditionsvermögen) geben

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 134 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 433 (1938). Siehe auch H. Mohler und W. Hämmerle, vgl. diese Ztschrft. **111**, 128 (1937/38).

die Autoren 350 an mit einer Grenze von $\pm$ 30. Werte über 400 sprechen für Zuckerung.

Reinbukett. Mengen unter 20 *mg/l* sprechen für Destillate aus gezuckerten Maischen.

Benzylalkohol. Eine Gesamtmenge an Benzylalkohol (aus freiem und gebundenem Benzylalkohol) unter 20 *mg/l* deutet auf eine verfälschte Ware.

Unter den auf Grund dieser Normen beurteilten Kirschwassern des Handels fand sich eine größere Anzahl von Proben, die aus gezuckerter Kirschenmaische hergestellt waren.

Eine Methode zum schnellen Nachweis von Methylalkohol in geistigen Getränken beschreibt B. Hunkár[1]). Die Methode wurde zwangsläufig zu dem Zweck ausgearbeitet, um Verfälschungen alkoholischer Getränke, gleich an Ort und Stelle nachzuweisen. Sie beruht darauf, daß man den Methylalkohol in Gegenwart von Zucker zu Formaldehyd oxydieren kann, ohne daß der Zucker dabei angegriffen wird. Die Oxydation wird dabei durch Brom ausgeführt, da Permanganat sich nicht verwenden läßt. Man gibt von Likören 1 *ccm*, von Branntweinen 0,5 *ccm* in ein größeres Reagensglas, setzt 2 *ccm* gesättigtes Bromwasser hinzu und schüttelt gut durch. Nach 5 Min. langem Stehen gibt man noch 5 *ccm* n-Natronlauge und 2 *ccm* einer 10%igen Ammoniumchloridlösung hinzu und schüttelt so lange, bis die Gasentwicklung beendet ist. Man säuert mit 2 *ccm* konz. Salzsäure an, gibt nach weiteren 2 Min. 5 *ccm* Fuchsinbisulfitlösung hinzu und beobachtet, ob innerhalb von 1—2 Min. eine Rotfärbung auftritt. Ist das der Fall, so setzt man noch 1 *ccm* konz. Salzsäure hinzu, um entstandenen Acetaldehyd zu polymerisieren. Bei Anwesenheit von Methylalkohol tritt die blauviolette Färbung innerhalb von 5—25 Min. auf. Die Fuchsinbisulfitlösung stellt man sich her durch Auflösen von 1 *g* essigsaurem oder salzsaurem Rosanilin bzw. Diamantfuchsin in 500 *ccm* heißem Wasser. Nach dem Abkühlen der Lösung gibt man noch 25 *g* krystallisiertes Natriumsulfit und 15 *ccm* Salzsäure (D 1,124) hinzu und füllt zum Liter auf. Die Probe gestattet noch den Nachweis von 5% Methylalkohol, dessen Zusatz aber bei Verfälschungen meistens bedeutend höher liegt.

Th. v. Fellenberg[2]) empfiehlt zum Nachweis und zur Bestimmung des in alkoholischen Getränken natürlich vorkommenden und aus dem Pektin stammenden Methylalkohols die Methode von Denigès. Die Stärke der Reaktion ist jedoch abhängig von der Zeitdauer, der Säurekonzentration, der Permanganatmenge, von der vorhandenen Menge Methylalkohol und von der Zusammensetzung der fuchsinschwefligen Säure. Da auch bei der Bestimmung die Art des zu verwendenden Colorimeters eine Rolle spielt, so empfiehlt v. Fellenberg das lichtelektrische Colorimeter nach Lange.

Die oben erwähnten Punkte berücksichtigen auch Olli Ant-Wuorinen und Eeva Kutonen[3]), die bei ihrer Methode zur Bestimmung

[1]) Chem. Ztg. **62**, 240 (1938). — [2]) Angew. Chem. **50**, 857 (1937). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 273 (1937).

von Methylalkohol sich des Stufenphotometers von Pulfrich bedienen. In einer früheren Arbeit hatte Olli Ant-Wuorinen[1]) eine Methode bekanntgegeben, die nunmehr etwas abgeändert und genauer ausgeführt worden ist. In der jetzigen Form kann die Bestimmung in zweierlei Weise vorgenommen werden. Die erste Form (A) dient zur Bestimmung des Methylalkohols in gewöhnlichen Branntweinen; die obere Grenze des Gehalts beträgt dabei 2,5 *mg/ccm* des auf 10 Gewichtsprozente verdünnten Alkohols, während die zweite Form (B), die die empfindlichere ist, bei der Prüfung von Whisky, Kognakarten u. ä., die wenig Methylalkohol enthalten, anzuwenden ist. Die Form B setzt als oberste Grenze einen Gehalt an Methylalkohol von 0,25 *mg/ccm* in Alkohol von 40 Gewichtsprozent voraus.

Zur Ausführung beider Formen braucht man zuerst eine fuchsinschweflige Säure, die man sich in der Weise herstellt, daß man 200 *mg* Fuchsin mit einer Genauigkeit von 0,1 *mg* abwägt und diese mit heißem Wasser in einen 200 *ccm*-Meßkolben spült, in welchem man sie durch Umschütteln löst. Die Lösung kühlt man ab und löst unterdessen 2 *g* wasserfreies Natriumsulfit, die mit derselben Genauigkeit wie das Fuchsin abgewogen werden, in 20 *ccm* kaltem Wasser. Diese Lösung setzt man zur Fuchsinlösung hinzu und außerdem noch 10 *ccm* n-Salzsäure. Dann füllt man zur Marke auf. Nach 24stündigem Stehen ist die Lösung gebrauchsfertig.

Für die Ausführung nach der Form A sind noch erforderlich: 1. eine Permanganat-Phosphorsäurelösung, hergestellt durch Lösen von 3 *g* Permanganat (analysenrein) in 100 *ccm* Wasser und Zugabe von 100 *ccm* 5 n-Phosphorsäure. 2. Oxalsäure-Schwefelsäure-Mischung: 10 *g* analysenreine, krystallisierte Oxalsäure löst man mit destilliertem Wasser zu 100 *ccm* und setzt 100 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) hinzu.

Die Bestimmung führt man in der Weise aus, daß man 5 *ccm* der zu untersuchenden und auf 10 Gewichtsprozent Alkohol verdünnten Lösung in einem mit Glasstopfen versehenen Reagensglas mit flachem Boden mit 4 *ccm* der Permanganat-Phosphorsäuremischung versetzt, sorgfältig mischt und 10 Min. bei Zimmertemperatur stehenläßt. Dann setzt man 2 *ccm* der Oxalsäure-Schwefelsäuremischung hinzu, mischt sorgfältig und läßt sie 3 Min. einwirken. Danach werden 3 *ccm* Fuchsinlösung zugegeben, dann wird das Rohr in einen Thermostaten von 15° gestellt. Genau 1 Stde. nach Zugabe der Fuchsinlösung erfolgt die Ablesung am Stufenphotometer in einer 30 *mm*-Küvette mit dem Farbfilter S 61.

Für die bei der Oxydation von reinem 10%igen Äthylalkohol entstehende Färbung ist stets vom K-Wert des Extinktionskoeffizienten eine Korrektur von 0,008 abzuziehen.

Für die Ausführung nach der Form B sind erforderlich: 1. Eine Permanganat-Phosphorsäuremischung, hergestellt durch Lösen von 3 *g* Permanganat in 100 *ccm* 3 n-Phosphorsäure und 2. eine Oxalsäure-Schwefelsäuremischung, zu deren Herstellung man zu 1 Teil einer genau 10%igen Oxalsäurelösung 3 Teile 7 n-Schwefelsäure hinzugibt.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 59 (1935).

Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß man 5 *ccm* des auf 10% verdünnten Alkohols in ein ebensolches Reagensglas wie bei A gibt, dann 2 *ccm* der Permanganat-Phosphorsäuremischung hinzufügt, gut durchmischt und 10 Min. bei Zimmertemperatur stehenläßt. Dann setzt man 4 *ccm* der Säuremischung zu und mischt gut durch. Nach 3 Min. gibt man 3 *ccm* der Fuchsinlösung zu, mischt wieder gut durch und stellt das Rohr in einen Thermostaten von 30°. Eine Stunde nach Zugabe der Fuchsinlösung wird am Stufenphotometer abgelesen, wozu eine 30 *mm*-Küvette und das Farbfilter S 57 gebraucht werden.

Bei diesem Verfahren beträgt die Korrektur am K-Wert des Extinktionskoeffizienten 0,016.

Die erforderlichen Lösungen müssen aufs genaueste hergestellt werden, da besonders Veränderungen der Säurekonzentration die Resultate beeinflussen; die Phosphorsäurelösungen müssen gegen Phenolphthalein auf ihre Normalität genau eingestellt sein. Auch muß stets das gleiche Fuchsin (von E. Merck, diamantgroße Krystalle) genommen werden.

Was die Haltbarkeit der Lösungen anbetrifft, so konnte festgestellt werden, daß die Permanganat-Phosphorsäuremischung bei Herstellung mit über Permanganat destilliertem Wasser gut 2 Wochen bei Zimmertemperatur haltbar war; auch die Fuchsinlösung hielt sich einige Wochen bei Aufbewahrung im Eisschrank, wenn man sie vor Licht schützte.

W. Dehio.

Untersuchung von Würze und Suppenpräparaten. Zur Bestimmung von Harnstoff in Würzen und dergleichen empfiehlt Flotow[1]) folgendes Verfahren: 10 *g* feste Würze oder 5 *g* Extrakt werden durch dreimaliges Verreiben mit 10—15 *ccm* Petroläther entfettet; dann verreibt man mit 5—10 *ccm* heißem Methylalkohol und bringt in ein zur Hälfte mit Methylalkohol gefülltes 100 *ccm*-Kölbchen unter Nachspülen mit Methylalkohol. Hierauf füllt man zur Marke. Flüssige Erzeugnisse läßt man (10 *g* bzw. 10 *ccm*) direkt in Methylalkohol einfließen. Nach Zusatz von Kaolin und nach gutem Umschütteln läßt man 2 Stdn. stehen. Das Filtrat wird tropfenweise mittels Chlorzinklösung (1:1) von Eiweiß befreit und nach 15 Min. wieder filtriert. 10 *ccm* des Filtrates werden mit 30 *ccm* 80%iger Essigsäure und 10 *ccm* klarer 5%iger methylalkoholischer Xanthydrollösung versetzt, wobei sich Dixanthylharnstoff abscheidet, der nach 12 Stdn. auf ein Glasfilter abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Man erhält den Harnstoff durch Multiplikation des festgestellten Gewichts mit 0,143. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt zwischen 261 und 264°. Zur Stickstoffbestimmung in Würzen empfiehlt der Verfasser den Aufschluß mit 40%igem Wasserstoffsuperoxyd und einem Krystall Kupfersulfat als Katalysator.

Über die Zusammensetzung und Beurteilung von Suppenpräparaten berichtet R. Posega[2]). Die Arbeit befaßt sich mit den

[1]) Pharm. Zentralhalle **79**, 102 (1938). — [2]) Österr. Chem. Ztg. **41**, 53 (1938).

zur Zeit geltenden Bestimmungen des Österreichischen Lebensmittelbuches. Es wird darauf hingewiesen, daß neuartige Produkte, namentlich solche mit höherem Fettgehalt, auftreten. Einen Fremdfettzusatz hält der Verfasser nicht für statthaft. R. Strohecker.

Fettuntersuchung. Einige allgemeine Fettanalysenmethoden behandelt ein Bericht über das Arbeitsprogramm der IX. Tagung der Internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe[1]). Zur Bestimmung der Polybromidzahl wird ein Verfahren von M. M. Vizern und Guillot[2]) mit einigen Hinweisen empfohlen. Arbeitsweise: 1. Darstellung der Fettsäuren: 5 *g* Öl werden über freier Flamme mit 25 *ccm* alkoholischer n-Kalilauge am Rückflußkühler verseift (½ Stde.). Die Seifenlösung wird mit 50 *ccm* Wasser aufgenommen, in einen Scheidetrichter übergeführt und das Gefäß mit 80 *ccm* Wasser nachgewaschen. Nach Zusatz von 50 *ccm* Äther zersetzt man die Seife mit n-Salzsäure und säuert bis zum Methylorangeumschlag an. Dann schüttelt man aus und wiederholt das Ausschütteln nochmals mit 50 *ccm* Äther, nachdem man die erste Ätherlösung abgetrennt hat. Die vereinigten Ätherlösungen schüttelt man dreimal mit je 50 *ccm* 10%iger Kochsalzlösung aus. Die Ätherlösung wird dann auf genau 100 *ccm* aufgefüllt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. 2. Bromieren: Ein Zentrifugenglas (80 *ccm*), in das man 0,1 *g* Polybromid eines anderen Öles gebracht hat, wird gewogen. Dann gibt man genau 20 *ccm* der ätherischen Fettsäurelösung zu und rührt um. Hierauf bringt man 20 Min. in schmelzendes Eis. Inzwischen stellt man eine Bromlösung durch Auflösen von 4 *ccm* Brom von 0° in 100 *ccm* trockenem Äther gleicher Temperatur her. Man füllt diese Lösung in eine Bürette. In das Zentrifugenglas gibt man zum Umrühren ein Thermometer; wenn der Inhalt 0° erreicht hat, läßt man nun die Bromlösung zulaufen (in kleinen Mengen zugeben!), wobei stets gut umgerührt wird. Die Bürette muß auf 0° gehalten werden. Die Temperatur der Mischung darf 1° nicht übersteigen. 12 *ccm* Bromlösung setzt man langsam zu, den Rest von 8 *ccm* schneller. Dann läßt man 3 Stdn. im Eis verschlossen stehen. In gleicher Weise wird ein Blindversuch angestellt. 3. Zentrifugieren und Waschen: das Glas wird dann 1 Min. (bei 3000—4000 Umdrehungen) zentrifugiert. Man gießt ab und kühlt in Eis. Hierauf setzt man 20 *ccm* eisgekühlten, mit Polybromid gesättigten Äther zu, rührt um und zentrifugiert, wenn die Temperatur 1—2° beträgt. In derselben Weise wäscht man ein zweites Mal mit 20 *ccm* Äther, ein drittes Mal mit 10 *ccm* und ein viertes Mal mit 10 *ccm* Äther aus. 4. Trocknen und Wägen: Versuch und Blindversuch werden nach dem Auswaschen in einem Trockenschrank langsam auf 95—100° gebracht. Nach 30 Min. läßt man erkalten und wägt. Die Gewichtszunahme des Zentrifugenglases bei dem eigentlichen Versuch, vermehrt um den Gewichtsverlust des Glases bei der Blindprobe, ergibt das Gewicht der Polybromide. Man kann auch

[1]) Fette u. Seifen **45**, 232, 312 (1938); vgl. hierzu auch diese Ztschrft. **117**, 278, 280 ff. (1939). — [2]) Fette u. Seifen **45**, 232 (1938).

das Zentrifugieren durch eine Glasfilterfiltration ersetzen. Der Bericht befaßt sich weiterhin mit der Hydroxylzahl und mit der Bestimmung der Oxysäuren. Einzelheiten über die Bestimmung der Hydroxylzahl und der Oxysäuren werden zweckmäßig in dem sehr ausführlichen Original nachgelesen. Bei der Hydroxylzahl wurde die deutsche Einheitsmethode[1]) mit einer geringfügigen Abänderung seitens der holländischen Kommission angenommen. Bei der Bestimmung der Oxysäuren wurde die Methode von P. Woog[2]) als Grundlage gewählt, die im allgemeinen der deutschen Einheitsmethode entspricht.

Die Ursachen der Analysenunterschiede zwischen der refraktometrischen und der gravimetrischen Bestimmungsmethode haben K. Scharrer und H. Lamel[3]) näher untersucht. Zwischen den beiden genannten Fettbestimmungsmethoden besteht erfahrungsgemäß ein Unterschied von 0,2—0,4%. Die Verfasser haben nun an Sojaöl Untersuchungen durchgeführt, indem sie in dem nach beiden Methoden abgeschiedenen Fett den Phosphor und das Unverseifbare bestimmten. Dabei zeigte sich, daß in dem nach dem gravimetrischen Verfahren abgeschiedenen Fett die zehnfache Phosphormenge enthalten war wie in dem Fett, das bei dem refraktometrischen Verfahren abgetrennt wird. Auch der Gehalt an Unverseifbarem ist in beiden Fetten verschieden. Der höhere Gehalt an Unverseifbarem ist auf Sitosterin zurückzuführen. Im ganzen konnte eine Differenz von 0,27% aufgeklärt werden, die sich auf die mengenmäßig verschiedene Erfassung der Fettbegleitstoffe zurückführen läßt.

Mit der Viscosimetrie der Fette haben sich H. P. Kaufmann und S. Funke[4]) befaßt. Sie fanden, daß die für Mineralöle geltende Gleichung $\log\log(\nu + 0{,}8) = m(\log T_1 - \log T) + \log\log(\nu_1 + 0{,}8)$, in der ν und ν_1 die kinematischen Viscositäten in Centistokes, T und T_1 die absoluten Temperaturen und m eine Konstante bedeuten, auch für Fette gilt. In reinen Fettsäuren setzen Doppelbindungen die Viscosität herab. Trans-Verbindungen haben höhere Viscosität als cis-Verbindungen. Aus Jodzahl und Verseifungszahl läßt sich die Viscosität zunächst nicht berechnen. Geringe Polymerisation läßt sich leicht an der Viscosität erkennen.

G. Curli[5]) weist darauf hin, daß bei der Feststellung des Ranzidätsgrades nach der Methode von G. Issoglio[6]) Konservierungsmittel wie Salicylsäure, Benzoesäure und Formalin störend wirken, da sie Permanganat gleichfalls reduzieren. Bei Verwendung der entsprechenden Salze der Säuren ist der Fehler bedeutend geringer. Der Verfasser fordert deshalb eine Vorprüfung auf die genannten Konservierungsmittel bei Anwendung der genannten Methode. R. Strohecker.

[1]) Deutsche Einheitsmethoden 1930, Wizöff. — [2]) Vorschlag in der 9. Versammlung der Internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe, vgl. Fette u. Seifen **45**, 236, 316 (1938). — [3]) Fette u. Seifen **45**, 262 (1938). — [4]) Fette u. Seifen **45**, 255 (1938). — [5]) Annali Chim. Appl. **27**, 519 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4551 (1938). — [6]) Giorn. Farm. Chim. **65**, 241, 281, 321 (1916); vgl. diese Ztschrft. **92**, 314, 315 (1933).

Verschiedene Lebensmittel. Mit der Analyse von Essig haben sich F. W. Edwards und H. R. Nanji[1]) befaßt. Die Verfasser führen verschiedene Methoden an, mit deren Hilfe man Spritessig, Malzessig, Kunstessig usw. differenzieren kann. Gewisse Abänderungen werden für die Oxydationszahl, die Jodzahl und die Esterzahl vorgeschlagen: Oxydationszahl: Zunächst werden aus 60 *ccm* des zu prüfenden Essigs und 15 *ccm* Wasser unter Verwendung eines 400 *ccm*-Destillationskolbens und etwas Bimssteins 60 *ccm* abdestilliert. 25 *ccm* des Destillates werden in einer Glasstöpselflasche (200 *ccm*) mit 10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 Raumteil verdünnter Schwefelsäure + 3 Raumteile Wasser) und 10 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung versetzt. Man läßt 30 Min. bei 18° stehen, fügt dann 5 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert den Jodüberschuß mit 0,02 n-Thiosulfatlösung zurück. Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit 25 *ccm* destilliertem Wasser angesetzt. Beträgt der Thiosulfatverbrauch im Hauptversuch B *ccm*, im Blindversuch A *ccm*, so beträgt die Oxydationszahl 8 (A — B). Jodzahl: 25 *ccm* des Destillates werden in einem 200 *ccm*-Kolben mittels 10 n-Kalilauge gegen Lackmus neutralisiert. Dann setzt man 10 *ccm* n-Kalilauge und 10 *ccm* 0,1 n-Jodlösung zu. Man läßt 15 Min. im Dunkeln stehen, setzt dann 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 + 3) zu und titriert den Jodüberschuß mit 0,02 n-Thiosulfatlösung zurück. Außerdem wird ein Blindversuch ausgeführt. Sind im Hauptversuch B *ccm*, im Blindversuch A *ccm* 0,02 n-Thiosulfatlösung verbraucht worden, so beträgt die Jodzahl 8 (A — B). Esterzahl: Aus 100 *ccm* Essig werden in einem 400 *ccm*-Kolben nach Zusatz von Bimsstein 30 *ccm* abdestilliert. Das Destillat versetzt man nach Zusatz von Phenolphthalein mit n-Kalilauge bis zur Rotfärbung, die man dann wieder durch tropfenweisen Zusatz von 0,02 n-Salzsäure gerade beseitigt. Nunmehr setzt man 10 *ccm* 0,1 n-Kalilauge zu und verseift durch 2 Stdn. langes Erhitzen am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen setzt man noch einige Tropfen Phenolphthalein zu und titriert den Laugenüberschuß mit 0,02 n-Salzsäure zurück. Daneben läuft ein Blindversuch. Die Esterzahl ergibt sich aus der Gleichung: Esterzahl = 2 (A — B), in der A den Verbrauch im Blindversuch, B den Verbrauch im Hauptversuch bedeutet. Bei acht Spritessigen schwankte die Oxydationszahl zwischen 88,0 und 224,8, die Jodzahl zwischen 8,0 und 27,2, die Esterzahl zwischen 6,0 und 14,4. Bei der Lagerung fiel die Oxydationszahl des 4%igen Essigs ab, während 12%iger Essig keine Abnahme zeigte. Malzessig ergab folgende Werte: Oxydationszahl 552—1320, Jodzahl 712—1976, Esterzahl 29,2—65,6. Kunstessig wies folgende Werte auf: Oxydationszahl 1—6,4, Jodzahl 2,4—9,6, Esterzahl 0,4—2,0. Holzessig zeigte Oxydationszahlen von 0,8—6,4, Jodzahlen von 26,4—252,0, Esterzahlen von 0,6—1,2.

W. Whale[2]) teilt im Anschluß an seine frühere Veröffentlichung[3]) über eine „neue volumetrische Jodid-Methode zur Bestimmung der Stärke" die entsprechenden Faktoren mit: Wenn als Koagulationsmittel Kaliumacetat oder Schwefelsäure verwendet werden, gelten folgende Werte

[1]) Analyst **63**, 410 (1938). — [2]) Analyst **63**, 421 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **116**, 260 (1939).

Überschuß an 0,1 n-Jodlösung in 50 *ccm*		Stärke, in 50 *ccm* enthalten, 0,025 *g*	0,050 *g*	0,100 *g*	0,200 *g*	
4,0	1 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlsg. =	0,00500	0,00518	0,00542	0,00552 *g*	Stärke
3,0	„ „ „ =	0,00522	0,00538	0,00558	0,00568	„
2,0	„ „ „ =	0,00548	0,00564	0,00580	6,00590	„
1,0	„ „ „ =	0,00594	0,00614	0,00622	0,00630	„
0,5	„ „ „ =	0,00656	0,00676	0,00686	0,00696	„
0,25	„ „ „ =	0,00716	0,00732	0,00752	0,00762	„
0,10	„ „ „ =	0,00820	0,00820	0,00834	0,00840	„

Bei Verwendung von Alkohol als Fällungsmittel in Höhe von 50 Vol.% gelten folgende Faktoren:

Überschuß an 0,1 n-Jodlösung in 50 *ccm*		
4,0	1 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung =	0,0106 *g* Stärke
3,0	„ „ „ =	0,0114 „
2,0	„ „ „ =	0,0123 „
1,5	„ „ „ =	0,0130 „
1,0	„ „ „ =	0,0140 „
0,5	„ „ „ =	0,0154 „
0,25	„ „ „ =	0,0177 „

Mit dem Nachweis von Stärkesirup (Glucosesirup) in Gelee und Honig hat sich G. D. Elsdon[1]) befaßt. Der Verfasser hat hierzu die Gefrierpunktsbestimmung einer 10%igen Lösung von Honig oder Gelee herangezogen. 14 Proben echten Honigs zeigten in 10%iger Lösung Werte von —0,883 bis —0,919, während drei handelsübliche Stärkesirupe Werte von —0,402 bis —0,419 aufwiesen. Bei Gelee liegen die Verhältnisse wesentlich schwieriger, da es sich hier um Zubereitungen handelt. Ferner beschreibt der Verfasser eine Glucosesirupbestimmung, die auf der Gärung beruht: 250 *ccm* einer 5%igen Lösung werden einige Minuten in einem Erlenmeyerkolben durch Kochen sterilisiert. Nach dem Abkühlen setzt man 2 *g* gewaschene Preßhefe zu und bebrütet 48—72 Stdn. bei 24—26°. Dann kocht man die Mischung zur Entfernung des Alkohols auf, füllt nach Zusatz von Tonerdebrei auf das ursprüngliche Volumen auf und filtriert. Im Filtrat bestimmt man die Drehung im Polarisationsapparat. Bei Abwesenheit von Stärkesirup ergibt sich bei der beschriebenen Behandlung ein inaktives oder weniger als —0,5° (α_D^{20}) drehendes Filtrat, während reiner Stärkesirup +83° (α_D^{20}) dreht.

Mit der Zusammensetzung des japanischen Reisweines, insonderheit mit den nur in geringen Mengen vorkommenden Bestandteilen hat sich T. Higasi[2]) befaßt. Die Probleme werden in sehr ausführlicher Weise behandelt. Unter anderem gelang es dem Verfasser, folgende bisher noch unbekannte oder nur vermutete Bestandteile nachzuweisen:

[1]) Analyst **63**, 422 (1938). — [2]) Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokio) **33**, 1 (1937).

Acetaldehyd, Acetal, Furfurol, Acetoin, Butylenglykol, Diacetyl, Methyl-Äthyl-Keton, Propyl-, Amyl-, Heptyl-, Nonyl- und Phenyl-Äthyl-Alkohol sowie deren Ester, Vitamin B_2, Pyrazin, Flazin[1]), Sesquiterpene, Triphenol u. a. Die allgemeine Zusammensetzung ergibt sich aus folgender Aufstellung:

Dichte	0,9980
Alkohol	16,5000 %
Extrakt	4,1293 „
Rohprotein	0,2065 „
Reinprotein	0,1350 „
Aminosäuren (als Leucin)	0,1394 „
Mineralstoffe	0,2366 „
Gesamtsäuren (als Bernsteinsäure)	0,2366 „
Nicht flüchtige Säuren (als Bernsteinsäure)	0,2282 „
Flüchtige Säuren (als Essigsäure)	0,0090 „
Glycerin	1,5204 „
Gesamt-Kohlenhydrate	1,8311 „
Dextrine	0,9361 „
Gesamtreduzierender Zucker (Glucose)	2,0641 „
Glucose	1,5608 „
Maltose	0,1360 „
iso-Maltose	Spuren
Pentosen (Arabinose)	0,0318 %
Methylpentose (als Rhamnose)	0,0005 „

Die Schwankungen zwischen den einzelnen Jahrgängen ergeben sich aus folgendem Schema:

Jahr	Dichte	Alkohol	Gesamt-säure	Extrakt	Zucker	Anzahl der Proben
1914	—	17,860	0,1640	3,608	1,1640	34
1918	0,9933	18,230	0,1666	3,847	—	32
1924	0,998	16,700	0,1616	4,999	2,076	51
1929	1,0035	16,943	0,1334	5,2396	2,8405	135
1934	1,0066	16,627	0,1530	7,3333	4,3000	294

Bei seinen Untersuchungen hat der Verfasser verschiedene Methoden für mikroanalytische Zwecke umgestaltet. Im einzelnen wurden Nachweismethoden folgender Stoffe studiert: Monoketone, Diketone, Ketonalkohole, Ketonaldehyde, Ketonsäuren, Glykole, Acetaldehyd oder andere Aldehyde, Acetal, höhere Alkohole usw. Zum Nachweis von Monoketonen hat der Verfasser das Vanillin-Schwefelsäure- und das Nitroprussidreagens herangezogen. Zum Nachweis der Diketone (Diacetyl) verfährt der Verfasser in folgender Weise: 20 *ccm* der 50%igen alkoholischen, etwa 0,005% Diacetyl enthaltenden Lösung werden mit dem gleichen Volumen

[1]) Gelber Farbstoff, vom Verfasser untersucht und Flazin benannt.

destilliertem Wasser verdünnt und mit 20 *ccm* Äther geschüttelt; der Extrakt wird langsam auf dem Wasserbad auf $^1/_3$ bis $^1/_5$ eingedampft. Der Rückstand wird mit je 10 Tropfen Ammoniak (1:3) und 20%iger wäßriger Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid versetzt. Nach dem Schütteln wird die untere Schicht abgetrennt und einige Minuten aufgekocht. Dann setzt man 2 Tropfen 10%ige Nickelchloridlösung zu und kocht wieder auf. Die blaugefärbte Lösung wird mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (1:3) versetzt, worauf die Farbe in Grün umschlägt. Nach dem Abkühlen setzt man etwas Äther zu und läßt stehen. Nach $^1/_4$ Stde. scheiden sich rote Krystalle von Nickeldimethylglyoxim an der Stelle aus, an der sich Äther und Wasser berühren. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel.

Textilien. Die Bestimmung des Fasergehaltes von Bastfaserpflanzen bespricht M. Lüdtke[1]). Die Methode der Abröstung gibt Aufschluß über den Gehalt an Langfaseranteilen und Werg sowie über die Qualität der Fasern und kann, auf Einzelstengel angewendet, zur Kontrolle von Züchtungsversuchen dienen. Die Bestimmung ist zwar etwas langwierig, ist aber allen anderen Methoden in der Zuverlässigkeit der Resultate überlegen. Der chemische Aufschluß durch Kochen mit verdünnter Natronlauge ermöglicht Aussagen über den Gesamtfasergehalt, läßt aber nur bedingte Schlüsse auf den technischen Wert der Fasern zu. Von einigem Interesse im Hinblick auf die Grünflachsgewinnung ist die Methode der mechanischen Fasergewinnung mit Entholzungsmaschinen; die Brauchbarkeit dieser Methode ist noch nicht hinreichend geprüft. Eine Nachprüfung der mikroskopisch-graphischen Methode von A. Herzog ergab, daß sie den von der Praxis gestellten Anforderungen nicht genügt, da einerseits in Glycerin eine Quellung eintritt und andererseits der Fasergehalt in den verschiedenen Stengeln, auch wenn die Prüfung in der gleichen Höhe der Stengel vorgenommen wird, beträchtlichen Schwankungen unterliegt. Zu der Methode der Reißprüfung ist zu bemerken, daß zwar eine Tendenz besteht, nach der sich der Reißwert dem Fasergehalt anschließt, daß es jedoch nicht möglich ist, aus Reißversuchen auf Fasermenge und Fasergüte zu schließen. Die Methode, die in zahlreichen Einzelbestimmungen ausgeführt werden muß, ist ferner sehr mühsam und zeitraubend.

Zur Arbeit von G. Osumi und E. Kato[2]) über Prüfinstrumente und einen verbesserten, registrierenden Faserprüfer stellt P. Krais[3]) fest, daß der von ihm beschriebene Apparat nach Krais-Keyl einwandfrei und mit sehr geringem Fehler arbeitet, obgleich er nicht grundsätzlich frei von Reibung ist.

---

[1]) Angew. Chem. **51**, 261 (1938). — [2]) Journ. Text. Inst. **28**, 129 T (1937). — [3]) Journ. Text. Inst. **28**, 206 T (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3835 (1937).

Einzelheiten und Erfahrungen über die Bestimmung der Wasser- und Regendichtheit von Geweben nach dem Verfahren von F. P. Veitch und T. D. Jarrell[1]) teilen J. Ph. Peper und A. ten Bruggencate[2]) mit. Zur Prüfung der Wasserdichtheit werden aus dem zu prüfenden Gewebe kreisrunde Stücke von 16 cm Durchmesser geschnitten und zwischen den flachen Rand eines Messingtrichters und einen Ring mit Drahtgittern geklemmt. Den Trichterausfluß verbindet man durch einen Gummischlauch mit einem Glastrichter. Nachdem beide Trichter mit Wasser gefüllt sind, wird der Glastrichter so hoch gehoben, daß das Niveau 20 cm über der Unterkante des Gewebes zu stehen kommt. Das Gewebe wird als wasserdicht bezeichnet, wenn unter diesem Wasserdruck von 20 cm in 16 Stdn. kein Wasser durch das Gewebe tritt. Da die Versuchsanordnung die Beanspruchungen berücksichtigt, denen ein wasserdichtes Gewebe in der Praxis ausgesetzt ist, sind die erhaltenen Resultate befriedigend. Zum Vergleich der Wasserdichtheit verschiedener Stoffe wird der maximale Wasserdruck durch langsames Heben des Glastrichters bis zur Wasserdurchlässigkeit des Gewebes festgestellt. Zur Prüfung auf Regendichtheit muß das Gewebe zweckmäßig vorbereitet werden. Die 30×30 *cm* großen Gewebeproben werden von Hand gedrückt, zerknittert, 24 Stdn. in 750 *ccm* Wasser von $21-26{,}5^0$ gelegt und während dieser Zeit wiederholt glattgestrichen und erneut zerknittert. Nach Trocknung bei 45^0 wird diese Vorbehandlung wiederholt. Das Gewebe wird auf ein Stück Filtrierpapier gelegt und aus beiden ein Filter gefaltet. Dieses Filter wird in einen passenden Trichter eingelegt und mit 500 *ccm* destilliertem Wasser von $21-26{,}5^0$ begossen. Bei richtiger Einhaltung der Maße beträgt der Wasserdruck auf der Spitze des Filters genau 10 *cm*; er ist während der Versuchsdauer konstant zu halten. Das Maß für die Wasserdichtheit ist die Zeit, die vergeht, bis das Gewebe an der Außenkante naß wird, bzw. die Wassermenge, die nach einer bestimmten Anzahl Stunden durchgelassen wird. Auf Grund der Wasserdurchlässigkeit nach dieser Versuchsanordnung wird eine Güteskala mit 11 Gruppen aufgestellt, wobei Gruppe 0 die Stoffe mit der geringsten und Gruppe 10 diejenigen mit der besten Wasserdichtheit umfaßt. In die Gruppe 10 gehören Gewebe, die innerhalb 24 Stdn. kein Wasser durchlassen, so daß das Filtrierpapier trocken bleibt. Bei Gruppe 5—6 tropft Wasser durch, und zwar in 6 Stdn. 5—25 *ccm* und in 24 Stdn. 25—50 *ccm*. In die Gruppe 0 werden alle Gewebe aufgenommen, die in 24 Stdn. mehr als 300 *ccm* Wasser durchlassen. Die dazwischen liegenden Abstufungen werden in die Gruppen 9—1 eingeordnet.

Die Gewebe werden nach der Trichterprobe 24 Stdn. bei 45^0 getrocknet, ohne Spannung in Rähmchen eingeklemmt, unter einem Winkel von 45^0 aufgestellt und besprüht. Die Sprüher sind in einer Höhe von 1,80 m über den Geweben aufgestellt; sie besitzen je 25 Löcher von 1,9 *mm* Durchmesser und lassen 1 *l* Wasser je Minute austreten. Die besprühte Oberfläche hat einen Umfang von annähernd 20 *cm*. Die Regendichtheit ist

[1]) Journ. Ind. Eng. Chem. **12**, 26 (1920). — [2]) Melliand Text. Ber. **18**, 630 und 737 (1937).

bestimmt durch die Zahl von Stunden, welche das Gewebe dem Sprühen ausgesetzt werden muß, bevor die Unterseite des Gewebes naß wird. Es wird wiederum eine Skala aufgestellt; in Gruppe 10 werden jene Gewebe aufgenommen, deren Unterseite nach 24stündigem Besprühen noch trocken ist. Bei Geweben der Gruppe 5 bleibt die Unterseite mindestens 1 Stde. lang trocken; nach 3 Stdn. ist sie feucht oder naß und es tritt Tropfenbildung ein. Zu Gruppe 0 gehören die Proben, deren Unterseite innerhalb 15 Min. feucht bis tropfend ist. Die Bewertung der Gütezahlen ist für die Trichter- und für die Sprühprobe die gleiche; Gruppe 0—5 ist ungenügend, 6 ist genügend, 10 gilt als vorzüglich. Die Brauchbarkeit der Bestimmung wurde an zahlreichen Geweben, für die auch praktische Erfahrungen vorlagen, geprüft.

Es wurde versucht, einen Ausdruck zu finden für die Beziehung zwischen dem maximalen Wasserdruck der alten Wasserdichtheitsprüfung und der Regendichtigkeit. Diese Beziehung erwies sich als nicht einfacher Natur; dies ist wahrscheinlich deshalb der Fall, weil bei den Vorgängen der Regenprobe noch verschiedene unbekannte Faktoren Einflüsse ausüben. Die Sprühprobe kann aus diesem Grunde nicht durch eine einfachere Untersuchung ersetzt werden.

Zur Ausführung von Kräuselungsmessungen an Zellwollen beschreibt H. J. Henning[1]) eine einfache Apparatur, die als Belastungsinstrument eine normale Torsionswaage benutzt. Die Messungen des Betrages der Kräuselung sowie ihrer Festigkeit und Beständigkeit laufen damit auf normale Elastizitätsmessungen an Einzelfasern hinaus. Es wird an zwei Zellwollen, die nach verschiedenen Verfahren gekräuselt waren, gezeigt, wie man durch die stufenweise Belastung und Entlastung der Fasern ein Urteil über die Güte der Kräuselung abgeben kann.

Über den Nachweis der Faserbestandteile in mercerisierten Mischfloren arbeitet H. Bach[2]). Mischflore aus Baumwolle und Viscose- oder Kupferzellwolle werden ebenso wie reine Zellwollflore und reine Baumwollflorgarne vielfach in mercerisiertem Zustand verarbeitet, da durch die Mercerisation eine bessere Farbstoffaufnahme erzielt wird und die Ware einen besseren Griff erhält. Die mikroskopische Untersuchung, insbesondere dann, wenn die Mercerisation wenig sachgemäß erfolgte, läßt häufig die Flore nicht als Mischflore erkennen. Bei Kupfer-Zellwollbeimischung sind die Verwechslungsmöglichkeiten am größten. Sicheren Aufschluß über die Art der im Gespinst enthaltenen Fasern gibt die Querschnittsprüfung. In mercerisierten Viscose-Mischfloren hebt sich das wulstige Querschnittsbild der Zellwolle deutlich von dem durch seine kreisrunde bis elliptische Querschnittsform mit Lumen gekennzeichneten der Baumwolle ab. Kupfer-Zellwollfasern sind an ihrer runden und teilweise bohnenförmigen Querschnittsform zu erkennen. Es kommt einerseits vor, daß runde Zellwollfasern mit gut mercerisierten Baumwollfasern, die kein Lumen aufweisen, verwechselt werden. Andererseits weist die Zellwolle in mercerisierten Mischgarnen manchmal Deformationen des

[1]) Melliand Text. Ber. **19**, 229 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3721 (1938). — [2]) Kunstseide u. Zellwolle **19**, 395 (1937).

Querschnitts auf, die ihrerseits als sicheres Erkennungszeichen für Zellwollfasern dienen können. Zum Anfärben mikroskopischer Präparate von Floren und Mischfloren wird nach der Entfärbung der Garne die Anfärbung mit Jodlösung empfohlen. Weitere Färbemethoden zur Unterscheidung der Bestandteile von Floren beruhen z. B. auf der Verwendung von Chlorzinkjodlösung nach W. Herzberg[1]), die rohes Zellwollgarn tiefblau und Baumwolle rötlich färbt. Bei mercerisierten Mischgarnen treten die Kontraste nicht so stark hervor; Baumwollfasern werden tiefrot, die Zellwollfasern erhalten einen blauen Farbton. Zur Betrachtung derartiger Objekte wird die Verwendung geeigneter Farbfilter vorgeschlagen. Gute Resultate liefert auch eine Jod-Jodkaliumlösung aus 33 *g* Jod, 66 *g* Jodkalium und 100 *ccm* Wasser. Nach dem Anfärben werden die Fasern mit kaltem und dann mit warmem Wasser gespült, wodurch die mercerisierten Baumwollfasern das Jod wieder verlieren, während die Zellwollfasern eine intensive Jodfärbung aufweisen. Die Reaktion von R. S. Willows und A. C. Alexander[2]) zur Erkennung chemisch geschädigter Baumwolle läßt sich auch auf Mischgespinste übertragen. Zur Ausführung bettet man mit einem scharfen Rasiermesser abgeschnittene Gespinststücke in Natronlauge von 19° Bé ein und beobachtet unter dem Mikroskop. Die an der Baumwolle auftretenden pilzartigen Ausstülpungen werden an der Zellwolle nicht beobachtet. — Auf die Beobachtung, daß die im Mischflor enthaltenen Faserarten verschiedenes Quellvermögen besitzen, wird eine weitere neue Methode aufgebaut. Die zu untersuchenden Mischflorfäden werden in Stücke von 2 *mm* Länge zerschnitten und auf einem Objektträger in Natronlauge von 15° Bé eingebettet. Schon nach kurzer Einwirkungsdauer zeigen Fäden von Kupfer- und Viscosezellwolle eine starke Quellung, so daß sie durch ihre größere Breite leicht von mercerisierter Baumwolle zu unterscheiden sind. Um die Unterschiede noch kontrastreicher zu machen, werden die Mischflore mit einer Viktoriablau-Lösung (3:1000) durch 1 Min. langes Kochen angefärbt, zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser gespült und weiterhin wie oben behandelt. Durch die Natronlauge schlägt der blaue Farbstoff nach Rot um. Die Baumwollfasern zeigen einen blauen bzw. tiefroten Farbton ohne wesentliche Quellung, während die Zellwollfasern farblos und stark gequollen sind. Durch chemische Schädigungen der Baumwolle, die nicht durch die Mercerisation hervorgerufen sind, wird der Ausfall der Reaktion in keiner Weise beeinträchtigt.

An Hand quantitativer Untersuchungen über die unterschiedliche Farbstoff-Aufnahmefähigkeit von gebleichter Baumwolle, Kunstseide und Zellwolle versuchen Drathen, Havekost und Ruscheweyh[3]) eine Erklärung für die in der Praxis gemachten Erfahrungen zu finden, daß die Kunstspinnfasern den Farbstoff besser und schneller aufnehmen als die Baumwolle. Die Farbstoffaufnahmefähigkeit einer Faser hängt in erster Linie von der Konzentration der Farbflotte ab. Es werden deshalb gleiche Mengen gebleichter Baum-

[1]) Papierprüfung, 3. Aufl., S. 88 (1907). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **100**, 381 (1935). — [3]) Melliand Text. Ber. **18**, 915 (1937).

wolle, Viscose und Vistra mit dem gleichen Farbstoff gleicher Konzentration gefärbt. Diese Färbeversuche werden bei Farbstoffkonzentrationen von 2—10% Farbstoff des Fasergewichtes ausgeführt; der aufgenommene Farbstoff wird colorimetrisch bestimmt und graphisch dargestellt.

Als Farbstoff dient Brillantbenzoblau 6 B. Die Arbeitsbedingungen für alle Versuche sind gleich; es werden 0,500 *g* Faser und 0,050 *g* krystallisiertes Glaubersalz in 20 *ccm* Flotte verwendet. Die Farbstoffkonzentration für die verschiedenen Ausfärbungen ist festgelegt auf 10—50 *mg* in 20 *ccm* Flotte mit Intervallen von 5 *mg*. Die Färbedauer beträgt 30 Min., die Färbetemperatur 70°. Nach beendeter Färbung werden die Farbbäder auf 15° abgekühlt; je 1 *ccm* der Flotte wird in Reagensgläsern von gleichem Durchmesser und gleicher Wandstärke mit destilliertem Wasser auf 10 *ccm* aufgefüllt. Die nach der Färbung zurückbleibende Farbstoffkonzentration wird colorimetrisch bestimmt; zum Vergleich benutzt man Lösungen, die 0,1 bis 1 *mg* Farbstoff in 10 *ccm* Wasser und keinen Zusatz an Glaubersalz enthalten. Die Versuche ergaben, daß Vistra bei allen Farbstoffkonzentrationen die größte Farbstoffaufnahmefähigkeit besitzt. Der Vistra läuft in gewissem Abstand die Viscose nahezu parallel. Beide haben bei einer Farbstoffkonzentration von 50 *mg* in 20 *ccm* Flotte das Maximum der Farbstoffaufnahme noch nicht erreicht. Die Aufnahmefähigkeit der Baumwolle ist wesentlich geringer und bei einer Konzentration von 40 *mg* Farbstoff in 20 *ccm* Flotte nahezu erschöpft. Zur Erklärung der besseren Farbstoffaufnahme der Kunstspinnfasern wird angenommen, daß die Oberfläche von Vistra und Zellwolle, infolge der kurzen Entstehungsdauer, Risse zeigt, die nicht einmal mit dem Mikroskop sichtbar gemacht werden können. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß bei verletzter Cuticula der Baumwolle, wie sie durch die Beuche und Mercerisation erreicht wird, die Farbstoffaufnahme ebenfalls rascher erfolgt. Durch Verwendung feindisperser Farbstoffe lassen sich Viscose, Vistra und Baumwolle gleichmäßig anfärben. Wesentlich sind auch die äußeren Bedingungen beim Färbevorgang. Bei Erhöhung der Färbetemperatur ziehen die Farbstoffe besser auf die Kunstspinnstoffe, während eine Temperaturerniedrigung und ein verlangsamtes Färben für die Anfärbung der Baumwolle vorteilhaft sind.

L. Hänel.

Glas und keramische Stoffe. Zur Bestimmung des Widerstandes keramischer Erzeugnisse gegen schroffen Temperaturwechsel führt W. Steger[1]) aus, daß die nach der DIN-Norm 1068 vorgeschriebene Methode innerhalb der Gruppe mit kleiner Temperaturwechselbeständigkeit keine feineren Unterscheidungen mehr zuläßt, insofern als diese Körper nur ganz wenige der in dem genannten Normblatt vorgeschriebenen Abschreckungen mit kaltem Wasser nach 50 Min. langem Erhitzen auf 950° aushalten. Außerdem ist der Abschreckvorgang infolge des Leidenfrost-Phänomens völlig undefiniert. Es wird ein neues Meßverfahren mitgeteilt, bei dem die kalten Prüfkörper, die zu Zylindern von 25 *mm*

[1]) Angew. Chem. **51**, 204 (1938).

Durchmesser und 25 *mm* Höhe geformt sind, in eine heiße Metall-Legierung eingetaucht und nach einer bestimmten Aufenthaltszeit langsam in Kieselgur abgekühlt werden. Die Temperatur des Metallbades wird von Versuch zu Versuch um 50° gesteigert. Als Maß der Temperaturwechselbeständigkeit des Prüfkörpers ist diejenige Temperatur definiert, bei welcher die ersten Risse auftreten. Die geringste Temperaturwechselbeständigkeit nach diesem Verfahren zeigen von verschiedenen geprüften feinkeramischen Körpern Schmelzware und Kalksteingut; sie liegt bei 250°. Hartporzellan, Steinzeug-Sondermassen, gesinterte Sondermassen für Elektrowärmezwecke mit besonders kleiner Wärmeausdehnung und poröse Massen mit mehr als 40% Siliciumcarbid erreichen Maßzahlen von über 650°.

Eine abgeänderte schnelle Methode zur Analyse von Kalk-Natronglas gibt M. B. Vilensky[1]) bekannt. Er reduziert die Einwage zur Kieselsäurebestimmung mit Flußsäure auf 0,5 *g*. Zur Calciumoxydbestimmung wird eine besondere Einwage von 1 *g* mit Flußsäure und 2 *g* Oxalsäure abgeraucht, der Rückstand weiterhin zweimal mit 2 *g* Oxalsäure bis zum Verdampfen der Oxalsäure erhitzt, die Reaktionsmasse mit starker Essigsäure aufgekocht und filtriert. Den Rückstand behandelt man mit Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und wägt ihn nach dem Glühen bis zur Gewichtskonstanz als Calciumsulfat. Das Eisen wird colorimetrisch im Filtrat ermittelt; ebenso bestimmt man aus dem Filtrat das Barium durch Fällen als Bariumsulfat. In einem weiteren Teil des Filtrats wird das Magnesium mit Oxin nach Richard Berg[2]) bestimmt. Das Kalium läßt sich in der Lösung als Kaliumplatinchlorid und das Natrium als Natriumsulfat ermitteln.

Eine Methode zur schnellen Bestimmung der Kornzusammensetzung von keramischen Pulvern und Massen hat J. M. Skibina[3]) ausgearbeitet. Sie beruht auf der Vibrations-Rüttelmethode und verwendet einen Siebsatz. Die Vibrationsgeschwindigkeit muß 2250—2500 Schwingungen bei einer Rütteldauer von mindestens 10 Min. betragen. Die Bewegungsrichtung ist waagerecht; der Siebdurchmesser beträgt 15 *cm*. Die plastischen Bestandteile der keramischen Massen werden durch Anwendung von 200 *g* der Substanz in einer rotierenden Trommel von 2 *l* Inhalt binnen 2 Min. entfernt. Die Menge der Magerungsmittel wird mit einem Fehler von höchstens 2% nach der Formel von H. Harkort berechnet.

Einen neuen Pipettapparat zur Ausführung von Schlämmanalysen beschreibt A. Neuberger[4]). Die Vorrichtung besitzt gegenüber dem üblichen Apparat von M. Köhn verschiedene Vorzüge. Sie ist wesentlich billiger; sie läßt sich leicht und erschütterungsfrei hinter den Schlämmzylindern vorbeischieben und an sie heranbringen, ohne daß diese nach dem Durchmischen von ihrem Platz entfernt werden müssen.

[1]) Bull. Americ. ceram. Soc. **16**, 234 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3218 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **87**, 48 (1932). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 637 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4088 (1937). — [4]) Sprechsaal Keram., Glas, Email **71**, 119 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3516 (1938).

Das Herablassen und Hochnehmen der Pipette geschieht viel reibungsloser als dies bei Verwendung von Zahnstange und Trieb möglich ist. Ferner werden durch die mittels Anschlägen festgelegten Eintauchtiefen alle Fehler ausgeschaltet, die beim Ablesen einer Skala auftreten können.

L. Hänel.

Feuerfeste Stoffe. Über die chemische Analyse feuerfester Tone und ein Schnellverfahren, aus ihr die rationelle Zusammensetzung zu bestimmen, berichtet E. Drechsel[1]). Die Bestimmung nach O. Kallauner und J. Matějka[2]) zur Ermittlung der rationellen Zusammensetzung wird dahingehend vereinfacht und beschleunigt, daß in einem Tonvorkommen die Mittelwerte für Ferrioxyd, Calciumoxyd + Magnesiumoxyd, Feldspat und Glimmer ausgewertet werden. Zur Beurteilung des Tonvorkommens brauchen dann nur der Glühverlust, der Tonerdegehalt aus dem Kaolinit und der Ferrioxydgehalt aus dem Nontronit bestimmt zu werden. Die Brauchbarkeit der Methode wird an Hand von Analysenresultaten aus dem Ardennengebiet gezeigt. Sie eignet sich aber nur bei Anwendung auf ein einheitlich in sich geschlossenes Vorkommen.

Die Prüfvorschriften für feuerfeste Stoffe im Betrieb auf Grund von Laboratoriumsuntersuchungen beschreibt J. H. Chesters[3]). Er teilt Einzelheiten über die im Laboratorium der United Steel Co. vorhandenen Prüfeinrichtungen mit. Die gemachten Untersuchungen konzentrieren sich auf feuerfeste basische Materialien. Der Verfasser erörtert die Eignung der untersuchten Stoffe, wie Schamotte, Chromit-Magnesit, Magnesit und Dolomit, für die verschiedenen Verwendungszwecke in Verbindung mit den üblichen Prüfverfahren.

L. Hänel.

Farben, Lacke. In einer Arbeit über die Entwicklung der Farbmessung in den letzten Jahren würdigt M. Richter[4]) den Einfluß der Ostwaldschen Gedankengänge auf die Wissenschaft und die Praxis der Farblehre und der Farbbeurteilung. Wenn der Einfluß dieser Lehre in den letzten Jahren stark zurückgedrängt worden ist, da ihre Mängel beträchtlich sind, so muß doch anerkannt werden, daß sie befruchtend gewirkt hat. Den gegenwärtigen Stand der Farbmessung bringt das Normenblatt DIN 5033: „Bereitung und Messung von Farben" zum Ausdruck. Das Arbeiten nach diesem Normenblatt, das von der Deutschen Lichttechnischen Gesellschaft in Gemeinschaft mit dem Deutschen Normenausschuß herausgegeben worden ist, liefert zwar gut reproduzierbare Werte und dürfte nach dem gegenwärtigen Stand der Forschung das Maximum des Erreichbaren darstellen, läßt aber trotzdem noch verschiedene Fragen offen. Vor allem sind die heute verfügbaren exakten Meßmethoden für die Praxis noch recht umständlich. Ferner setzt die Kennzeichnung der Farben bei ihrem jetzigen Stand noch zu viel theoretische Kenntnisse voraus.

[1]) Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 1937, 177 B; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3516 (1938). — [2]) Chem. Obzor **2**, 8 (1927). — [3]) Brick Clay Rec. **92**, 44 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3679 (1938). — [4]) Monatsh. Seide Kunstseide **42**, 472 (1937).

Für eine ideale Lösung müßte ein in gleiche Abstände eingeteilter Farbenkreis aufgestellt werden. Ferner müßten die Fragen gleicher Sättigung und gleicher Helligkeit, die den Ostwaldschen Ordnungsbegriffen Weiß- und Schwarzanteilen ungefähr entsprechen, geklärt werden.

In einer colorimetrischen Methode zur Bestimmung von Schwefelschwarz verwendet N. A. Juschkow[1]) eine Vergleichslösung, die je Liter 10 *g* Schwefelschwarz und 5 *g* einer 62%igen Natriumsulfidlösung enthält. Vor der Analyse wird der Farbstoffgehalt der Paste nach der Oxydationsmethode ermittelt. 25 ccm der Lösung werden in einem 100 *ccm*-Kolben zu 50 *ccm* Wasser und 1 *ccm* einer 1%igen Wasserstoffsuperoxydlösung gegeben und nach 20—30 Min. colorimetriert. Der colorimetrische Vergleich kann auch gegen eine Lösung von Azofarbstoffen entsprechender Farbe durchgeführt werden. Empfohlen wird eine Lösung, die im Liter 0,35 *g* „Anilinreinblau FF", 0,4 *g* „Anilinbraun M", 0,7 *g* „Anilintiefgrün 2B" und 3 *g* Soda enthält. Natriumchlorid und Natriumthiosulfat stören den Ausfall der Analysen nicht, während Polysulfide die Resultate erniedrigen.

Erfahrungen über den chemischen Nachweis der für Lacke verwendeten Kunstharze teilen H. Wagner und H. Schirmer[2]) mit. Nach eingehenden Angaben über die Löslichkeit und die Lösungsmittelverträglichkeit der wichtigsten Kunstharztypen und deren Anwendungsmöglichkeit zur Unterscheidung der Kunstharze werden die Fluorescenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht und die Storch-Morawski-Reaktion gewürdigt. Die Nachweisreaktionen für die verschiedenen Kunstharze stellen sich dann folgendermaßen als zweckmäßig heraus.

Cumaronharz ist unverseifbar. Zum Nachweis isoliert man das Unverseifbare des Lackes nach M. Hönig und G. Spitz[3]), wobei man ein Gemisch aus gleichen Mengen Benzin und Benzol verwendet. Man nimmt den unverseifbaren Anteil in Äther auf, verdampft den Äther in einem Reagensglas und erhitzt dann bis zum Auftreten einer starken Dampfentwicklung. In den oberen Teil des Reagensglases hat man etwas Glaswolle eingeführt. Die thermische Zersetzung wird so geleitet, daß sich die Dämpfe in der Glaswolle kondensieren. Diese wird in einem reinen Reagensglas mit Essigsäureanhydrid übergossen und letzteres mit 2 Tropfen Schwefelsäure versetzt. Gibt nun die Storch-Morawski-Reaktion eine Orangefärbung, so ist in dem Lack Cumaronharz enthalten. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Kolophonium tritt dadurch eine Komplikation ein, daß die Orangefärbung des Unverseifbaren durch eine Violettfärbung überdeckt wird. Mitunter kommt man in diesem Fall dadurch zum Ziel, daß man das bald eintretende Verblassen der Violettfärbung abwartet. Zweckmäßig ist es, die Lösung, in der die Storch-Morawski-Reaktion ausgeführt worden ist, unter der Analysen-Quarzlampe zu beobachten. Die Anwesenheit von Cumaron-Harz wird damit,

[1]) Baumwoll-Ind. (russ.) **6**, Nr. 3, S. 24 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1220 (1938). — [2]) Farben-Ztg. **43**, 131 u. 157 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **31**, 477 (1892).

auch in den Fällen der gleichzeitigen Anwesenheit von Kolophonium, durch eine stark milchig-violette Fluorescenz erkannt.

Zur Erkennung der ebenfalls unverseifbaren Aldehydharze wird das Unverseifbare wieder nach Hönig-Spitz bestimmt. Bei Nitrolacken wird in einem kleinen Scheidetrichter mit Benzin die Nitrocellulose abgeschieden und dann die Benzinlösung abdestilliert. Nachdem das Harz im Trockenschrank vollständig von Lösungsmitteln befreit ist, wird es der trockenen Destillation unterworfen. Aldehydharze werden an einem stechenden, essigsäureartigen Zersetzungsgeruch erkannt. Die Storch-Morawski-Reaktion ergibt Braunfärbung.

Ketonharze bzw. Cyclohexanonharze werden durch Ausschütteln mit Benzin von der möglicherweise vorhandenen Nitrocellulose befreit. Der Benzinrückstand wird in wenig Äther aufgenommen. Handelt es sich um einen Öllack, so wird er mit alkoholischer Kalilauge verseift, statt mit Benzin mit einem Benzin-Benzolgemisch ausgeschüttelt und der Lösungsmittelrückstand ebenfalls in wenig Äther aufgenommen. Zu den ätherischen Lösungen tropft man langsam einige Tropfen schwefelsaure Diphenylaminlösung. Das Auftreten einer orangeroten Färbung zeigt die Anwesenheit von Cyclohexanonharz an. Unverseifte ölfreie Lacke geben zuerst eine rosarote Färbung, die sich im Verlauf weniger Minuten zu Rotviolett verstärkt. Die Storch-Morawski-Probe gibt eine weinrote Färbung.

Harnstoff-Formaldehyd-Harze werden nachgewiesen, indem man einige Gramme des harnstoffhaltigen Lackes durch Erwärmen vom Lösungsmittel befreit und dann mit der zehnfachen Menge konz. Kali- oder Natronlauge am Rückflußkühler erhitzt. Das entweichende Ammoniak beweist das Vorhandensein von Aminoplasten.

Phenolharze geben bei Abwesenheit von Kolophonium eine negative Storch-Morawski-Reaktion. Farbreaktionen auf Phenol werden folgendermaßen ausgeführt: der Lack wird völlig vom Lösungsmittel befreit und im Tiegel mit Ätzkali geschmolzen. Dann wird die in Wasser aufgenommene Schmelze angesäuert und das abgespaltene Phenol durch Wasserdampfdestillation abgetrieben; beim Kuppeln des Wasserdampfdestillates mit diazotiertem p-Nitranilin tritt dann eine rote Fällung auf. Bei einer zweiten Farbreaktion werden 5 *g* Lack völlig vom Lösungsmittel befreit, mit 20 *ccm* alkoholischer n-Kalilauge vermischt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 10 *ccm* n-Kalilauge aufgenommen, auf Zimmertemperatur abgekühlt, filtriert und das Filtrat mit diazotiertem 2-Nitro-4-Chloranilin versetzt; Phenol ruft eine Rotfärbung bzw. einen roten Niederschlag hervor.

Alkydharze werden über Phthalsäureanhydridkrystalle durch trockenes Erhitzen des Lackkörpers identifiziert oder man weist die Phthalsäure mittels der Resorcinprobe nach.

Kolophonium-Maleinsäureharze lassen sich nur mit geringer Sicherheit durch den Nachweis von Maleinsäure mit Bariumhydroxyd im verseiften Lackkörper identifizieren. Die Storch-Morawski-Reaktion

ergibt eine weinrote Färbung, die rasch verschwindet und in Olivbraun übergeht.

Harze der Vinylgruppe ergeben beim Erhitzen des trockenen Lackkörpers im Reagensglas weiße, stechend riechende Dämpfe, die in einem Reagensglas kondensiert werden. Das Destillat fluoresciert unter der Analysen-Quarzlampe in Gegenwart von Acryl- und Vinylharzen grün, bei Gegenwart von Polystyrol intensiv blau. Vinylharze lassen sich von Acrylharzen dadurch unterscheiden, daß sich die Destillationsprodukte der Acrylharze in der fünffachen Menge konz. Natronlauge glatt lösen, während die Destillate von Vinylharz und Polystyrol ungelöst bleiben.

Chlorkautschuk weist man nach durch Schmelzen des Lackkörpers mit Pottasche und Soda und Ausfällen des Halogens aus der wäßrigen Lösung der Schmelze mit Silbernitrat.

Nitrocellulose gibt beim Überschichten mit Schwefelsäurediphenyllösung im Reagensglas einen blauen Ring. Das Vorhandensein oxydierender Substanzen stört die Reaktion. Auch Weichmacher und Cumaronharze können den Wert der Reaktion beeinträchtigen. Acetylcellulose wird durch eine Acetylbestimmung ermittelt.

Zur Analyse der Celluloseäther werden die Äther thermisch zersetzt; Benzylcellulose spaltet Benzaldehyd ab, der als Malachitgrün nachgewiesen wird.

Über die Bestimmung des Flammpunkts von Lösungsmitteln in Lacken stellen E. Roßmann und R. Haug[1]) vergleichende Versuche mit dem Abel-Pensky-Apparat und dem Pensky-Martens-Apparat an. Sie stellen fest, daß die Flammpunktsbestimmungen von Lösungsmitteln für sich allein sowie von Chlorkautschuk- und Asphaltlacken nur bei gleichzeitigem Rühren richtige Werte liefern. Bei dickflüssigen Lacken und Mischungen kann der Fehler sehr groß werden, und zwar wird der Flammpunkt bei Prüfungen mit dem Abel-Pensky-Apparat oberhalb der Zimmertemperatur zu hoch gefunden, da zur Zeit des Flammpunkts die oberste, also verdampfende Flüssigkeitsschicht eine niedrigere Temperatur hat als der Mittelpunkt der untersuchten Probe. Analog werden die Resultate bei Prüfungen unterhalb der Zimmertemperatur zu niedrig ausfallen, da sich die Oberfläche der Prüfflüssigkeit rascher erwärmt als die übrige, durch das äußere Kältebad am schnellen Erwärmen verhinderte Flüssigkeitsmenge. Es wird daher vorgeschlagen, in Zukunft alle dickflüssigen Stoffe, insbesondere also Lacke, nur mehr im Pensky-Martens-Prüfgerät zu untersuchen, wobei dieses in das Wasserbad des Abel-Pensky-Apparates bzw. bei sehr tiefen Temperaturen in ein besonderes Kühlgefäß eingesetzt wird. Als praktische Folgerung der Verwendung dieses kombinierten Apparates nach Pensky-Martens-Abel zur Ermittlung der richtigen Flammpunkte ergibt sich, daß Lacke wie die Chlorkautschuklacke möglicherweise in eine geringere Gefahrenklasse eingereiht und damit müheloser verarbeitet werden können.

[1]) Farbe u. Lack 1937, S. 571.

In einer Arbeit über den Kauri-Butanoltest und stärkere Lösungsmittel von R. P. Cargille[1]) wird die bekannte Probe dahingehend abgeändert, daß sie auch auf stärkere Benzinlösungsmittel mit einem Kauri-Butanolwert über 50 anwendbar ist. Die Kauri-Butanollösung wird dadurch gewonnen, daß man 400 *g* gepulverte Kauri Nr. 1 unter Rühren mit 2000 *g* wasserfreiem Butanol vom Siedepunkt 117° auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt, 96 Stdn. stehen läßt, nötigenfalls filtriert und durch Verdünnen so einstellt, daß man bei Titration mit Standard-Lackbenzin genau 40 *ccm* verbraucht. Zur Ausführung der Kauri-Butanolprobe werden 20 ± 0,1 *g* Kauri-Butanollösung bei 25° mit dem zu prüfenden Verdünnungsmittel titriert, bis sich die Mischung so stark getrübt hat, daß die scharfen Umrisse eines Zehn Punkt-Druckes, der direkt unter die als Wasserbad dienende Glasschale gelegt und durch die Flüssigkeit hindurch beobachtet wird, verschwinden.

Zur systematischen Prüfung von Weichmachungsmitteln geben Clarence F. Silleck und W. H. Gardner[2]) Richtlinien an. Als dringend notwendig zur Charakterisierung der Weichmachungsmittel wird die Untersuchung auf Geruch, Brennbarkeit, Seifenzahl und auf die hygroskopischen Eigenschaften bezeichnet. Proben der Weichmacher sollen beiseite gestellt und von Zeit zu Zeit auf Viscosität und Nichtflüchtigkeit geprüft werden. Wichtig ist die Bestimmung der Löslichkeit sowie die Verträglichkeit mit Celluloseestern und Harzen. Aufschlußreich ist die Herstellung von Kompositionen aus Weichmachern und Nitrocellulose in wechselnden Verhältnissen; diese Mischungen sollen auf Plastizität, Vergilben und Verlauffähigkeit geprüft werden. Ausschlaggebend für die Bewertung der Weichmachungsmittel bleibt natürlich deren praktische Prüfung in den üblichen Lackkompositionen.

Bei Untersuchungen über die Fluorescenzanalyse von Anstrichstoffen stellt E. Roßmann[3]) fest, daß Lösungsmittel und Weichmacher im filtrierten Licht der Quecksilberdampflampe im allgemeinen keine Fluorescenz zeigen. Fluorescenz wird jedoch an trocknenden Ölen beim Erhitzen beobachtet. Die Fluorescenz nimmt mit zunehmender Temperatur zu, ohne daß jedoch die Zunahme dem Polymerisationsgrad proportional ist. Die Harze fluorescieren meist sehr stark und zeigen deutlich sichtbare Farbunterschiede; die Farbe des Fluorescenzlichtes ist innerhalb gewisser Schwankungen davon abhängig, ob die Harze in Brocken oder als Pulver geprüft werden. Völlig trockene Ölfilme zeigen keine Fluorescenz mehr. L. Hänel.

Photographie. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Silbergehaltes in Fixierbädern hat die I. G.-Farbenindustrie A.-G.[4]) in Frankreich zum Patent angemeldet. Das Verfahren verwendet

[1]) Americ. Paint. Journ. **22**, 18; Paint, Oil chem. Rev. **99**, 68; Nat. Paint Varnish Lacquer Assoc. **546**, 273 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1672 (1938). — [2]) Paint, Oil chem. Rev. **99**, 6 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3702 (1938). — [3]) Americ. Paint Journ. **22**, 15; Paint, Oil chem. Rev. **99**, 64; Nat. Paint, Varnish Lacquer Assoc. **546**, 279 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1473 (1938). — [4]) F. P. 820089 (1937).

leichtlösliche Schwefelverbindungen wie Zinksulfid oder Mangansulfid, die für sich allein oder in einem Bindemittel eingebettet auf eine geeignete Trägersubstanz aufgebracht werden. Zur Silberbestimmung bringt man 1 Tropfen des Fixierbades auf die Schicht und kann dann nach einiger Zeit aus dem Grad der Bräunung auf die vorhandene Silbermenge schließen.

Zur experimentellen Bestimmung der photographischen Dichte machen A. M. Koerner und C. Tuttle[1]) Vorschläge. Da bei der Bestimmung der photographischen Dichte mit verschiedenen Apparaten keine übereinstimmenden Ergebnisse erhalten werden können, ist die Einigung auf eine Standardmethode wünschenswert. Diese müßte Resultate liefern, die mit den Folgerungen der Definition der photographischen Dichte nach Hurter und Driefield übereinstimmen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend untersuchten die Verfasser eine Anzahl von Densographen und stellten zwischen diesen Beziehungen auf, welche für eine große Zahl von photographischen Materialien mit verschiedener Formgröße gelten. Als Standard-Instrument ist das Kugelphotometer am besten geeignet. Es wird die Abhängigkeit der photographischen Dichte von der Lage der Probe, je nachdem ob die Schichtseite oder die Unterlage der Lichtquelle zugekehrt ist, gezeigt. Die Versuche ergaben, daß dünne Metallfilme auf Glas als Standarddichten nicht geeignet sind, da ihre optischen Eigenschaften wesentlich von denen photographischer Schichten abweichen. L. Hänel.

Einen Apparat zur schnellen Bestimmung von Wasser in Solidulzwischenprodukten empfehlen N. N. Stassewitsch und A. K. Bastandshian[2]). Die der Vorrichtung zugrunde liegende Methode beruht darauf, daß das im Solidul, einem Halbprodukt von Schmiermitteln, enthaltene Wasser mit Tetrachloräthan übergetrieben wird. L. Hänel.

Einige Erfahrungen mit dem Beha-Feuchtigkeitsmesser teilt F. Mendlik[3]) mit. Der Vorzug des Apparats, der insbesondere zur Wasserbestimmung in Gerstenproben verwendet wird, besteht in der Schnelligkeit der Meßmethode. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den gewichtsanalytisch ermittelten Zahlen meist auf etwa 0,3% überein. Steigen die Abweichungen über 1%, so muß für die Differenz der beim Vermahlen der Gerste eintretende Wasserverlust verantwortlich gemacht werden, woraus sich ergibt, daß für sehr feuchte Gersten die Trocknungsmethode zu verbessern wäre. L. Hänel.

[1]) Journ. opt. Soc. America **27**, 241 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2474 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 887 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1050 (1938). — [3]) Chem. Weekbl. **34**, 465 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3248 (1937).